



HAL
open science

Physique du séchage des sols et des matériaux de construction

Emmanuel Keita

► **To cite this version:**

Emmanuel Keita. Physique du séchage des sols et des matériaux de construction. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1172 . tel-01163712

HAL Id: tel-01163712

<https://pastel.hal.science/tel-01163712>

Submitted on 15 Jun 2015

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

Présentée par :

Emmanuel Keita

Sujet de la thèse :

Physique du séchage des sols et des matériaux de construction

Soutenue le 4 décembre 2014

devant le jury composé de :

M. Marc Prat - Directeur de recherches, IMFT	Rapporteur
M. François Lequeux - Directeur de recherches, ESPCI	Rapporteur
M. Dominique Salin - Professeur d'université, UPMC	Président du jury
M. Yannick Peysson - Chercheur, IFP Energies Nouvelles	Examineur
M. Nicolas Roussel - Directeur de recherches, IFSTTAR	Examineur
Mme. Pamela Faure - Chargé de recherches, Laboratoire Navier	Co-encadrante
M. Stephan Koehler - Chercheur associé, Université de Harvard	Invité
M. Philippe Coussot - Professeur d'université, IGPEF, Laboratoire Navier	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer ma gratitude à Philippe Coussot qui m'a guidé dans mes travaux de thèse. Je le remercie pour sa disponibilité, son enthousiasme et ses conseils avisés. Philippe est pour moi un modèle du chercheur à atteindre : confiant sur ses connaissances et toujours prêt à les remettre en cause face à des nouvelles observations. La joie qu'il prend à réinventer de nouveaux concepts est communicative et constitue certainement la raison principale m'aillant convaincue de continuer dans les sciences expérimentales après ces trois années de thèse.

Je souhaite vivement remercier les membres du jury, Yannick Peysson et Nicolas Rousel qui ont accepté d'examiner mon travail et tout particulièrement Marc Prat et François Lequeux d'avoir rapporté ce manuscrit. Merci à Dominique Salin d'avoir présidé mon jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier Stephan Koehler de m'avoir accompagné dans les subtilités de la modélisation par éléments finis. Je le remercie également pour les nombreuses heures passées sur Skype à discuter et réviser notre article.

Un grand merci à Paméla Faure de m'avoir fait découvrir la puissance non-destructive de l'IRM et ainsi de m'avoir donné accès à tout ce dont on rêve observer dans nos milieux poreux. Merci pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je souhaite remercier l'équipe technique transversale du Laboratoire Navier qui m'a permis de réaliser un dispositif de séchage dans l'IRM. Merci à David Hautemayou et Cédric Meziere pour leur disponibilité et leur efficacité.

Je tiens à remercier David A. Weitz de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant 18 mois. Ce long séjour à Harvard et les discussions nocturnes avec Dave m'ont permis d'apprendre beaucoup en physico-chimie et de découvrir une façon très différente d'organiser un groupe de recherche. Merci au post-doctorants et doctorants du Weitzlab pour leurs nombreux conseils et leurs aides pour la mise en place de mes expériences : Max, Ilke, Steffie, Lloyd, Max, Esther, Louise... En particuliers je tiens à remercier le « sous-groupe » des Supercoilliders (Peter, Tom, Sujit, Joe, Tina, Sorell, Ali, Adrian...) pour les discussions à bâtons rompus et leurs avis francs. Mes vifs remerciements à Tom Kodger pour m'avoir initié à la chimie des colloïdes et son aide au quotidien. Merci également à Sujit Datta pour avoir partagé ses connaissances d'imagerie confocale de milieux poreux.

Je tiens à remercier Stéphane Rodts dont la collaboration a été essentielle pour mettre au point les séquences à l'IRM. Sa rigueur et son efficacité sont redoutables.

Un grand merci à Nima Shokri, chercheur à Manchester University que j'ai rencontré quand il était à Boston University. Nima a eu la gentillesse de m'accorder quelques précieuses heures de synchrotron sur son créneau au laboratoire Advance Photo Source. Merci également à Peng Zhu, son étudiant, d'avoir effectué les mesures de mes échantillons.

Je souhaite remercier Jean-François Blassel et Mathieu Cabannes pour m'avoir offert l'opportunité d'enseigner la thermodynamique aux élèves architectes venant suivre des cours à l'École des Ponts.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire Navier, en particulier à Carmen et Sandrine pour leur aide au quotidien.

Enfin je tiens à remercier tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire, Lucie, Antoine, Guillaume, Stéphanie, Mathilde, Marine, Mamadou, Florian, Adrien, Jalila, Thibaud et Claire pour les bons moments en leur compagnie. En particulier mes co-bureaux pour toutes les conversations (scientifiques et autres); Thibaud merci pour tes granys à la pomme, Stéphanie pour ta bonne humeur et les bons moments passés en conférence; Mamadou pour ta zenitude.

Je pense à mes parents qui m'apporte leur soutien et leur aide permanents. Enfin un immense merci à Claire pour tout son soutien.

Table des matières

Introduction	1
1 État des connaissances	3
1.1 Généralités	4
1.1.1 Evaporation	4
1.1.2 Ecoulement dans un milieu poreux non saturé	7
1.1.3 Pression capillaire	7
1.1.4 Solution ionique et suspensions de particules	8
1.1.4.1 Diffusion	8
1.1.4.2 Transport	9
1.1.5 Séchage isotherme	9
1.1.6 Nombres adimensionnés	10
1.2 Observation des matériaux réels	10
1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur	13
1.3.1 Mise en évidence des mécanismes de séchage dans les matériaux poreux	13
1.3.1.1 Deux régimes de séchage	13
1.3.1.2 Entrée de l'air et rééquilibrages capillaires	13
1.3.1.3 Front sec	17
1.3.2 Importance de la microstructure dans les tubes capillaires	21
1.3.2.1 Tube cylindrique	21
1.3.2.2 Tube à section polygonale	22
1.4 Phénomène de transport lors du séchage	26
1.4.1 Ions dissous	26
1.4.2 Suspensions de particules	28
1.5 Séchage de pâtes	31
1.5.1 Séchage de gels déformables	31
1.5.2 Séchage des pâtes en milieux poreux	32
1.6 Objectif de thèse	35
2 Matériel et Méthodes	37
2.1 Matériaux utilisés	38
2.1.1 Suspensions de particules non déformables	38
2.1.1.1 Particules rigides	38
2.1.1.2 Caractérisation des suspensions	38

TABLE DES MATIÈRES

2.1.2	Suspensions de particules molles	43
2.1.2.1	Particules molles	43
2.1.2.2	Caractérisation des suspensions	47
2.2	Installations expérimentales	50
2.2.1	Expériences de séchage d'un milieu poreux	50
2.2.1.1	Contrôle des conditions de séchage	50
2.2.1.2	Séchage de milieux poreux 3D dans l'IRM	51
2.2.1.3	Tube capillaire avec billes de verre	52
2.2.2	Expériences de séchage en milieux poreux modèles	53
2.2.2.1	Tube capillaire	53
2.2.2.2	Imagerie et mesure de masse	54
2.2.2.3	Microscope confocal	55
2.3	Séquences IRM	56
2.3.1	Signal RMN des protons	56
2.3.1.1	Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire	56
2.3.1.2	Mesure de la teneur en eau globale	57
2.3.2	Mesure du profil de saturation	57
2.3.2.1	Echo de spin	57
2.3.2.2	Imagerie 1D	58
2.3.3	Mesure du profil de concentration en particules	60
2.3.3.1	Temps de relaxation et fraction volumique en particules	60
2.3.3.2	Profil de temps de relaxation	65
2.4	Imagerie par Synchrotron X	69
3	Milieux poreux 3D	71
3.1	Liquide pur	72
3.1.1	Comportement macroscopique	72
3.1.2	Distribution dans l'échantillon	74
3.1.3	Entrée de l'air	77
3.2	Particules rigides	80
3.2.1	Transport du café	80
3.2.2	Transport du Ludox à faible fraction volumique	82
3.2.3	Changement de la structure des pores	89
3.2.4	Ludox à forte fraction volumique	97
3.3	Gel de particules rigides	100
3.3.1	Gel saturant un milieu poreux	100
3.3.2	Gel seul	101
3.4	Particules molles	103
3.4.1	Résultats	103
3.4.2	Transport à faible fraction volumique	106
3.4.3	Fraction volumique élevée	111
3.4.4	Rétention d'eau	115

4 Milieux poreux modèles	119
4.1 Eau	120
4.1.1 Visualisation	120
4.1.2 Présence de films épais	123
4.1.3 Cinétique de séchage	127
4.1.4 Modélisation par Elements Finis	129
4.1.4.1 Méthodes	129
4.1.4.2 Résultats	131
4.1.5 Géométries simplifiées	132
4.2 Particules rigides	137
4.2.1 Résultats	137
4.2.2 Mécanisme de transport	139
4.3 Particules molles	144
4.3.1 Observations générales	144
4.3.2 Compaction des microgels	152
 Conclusion générale	 159
 Bibliographie	 166

Introduction

L'eau liquide en présence d'une atmosphère non saturée en vapeur d'eau est hors équilibre. Suivant les situations, nous souhaitons évaporer toute l'eau ou avoir une cinétique très lente pour maintenir l'eau sous phase liquide. Dans toutes ces circonstances, le séchage est une situation intermédiaire, il est donc perçu comme une nuisance. Pour le stockage de grains sec, le séchage est vu comme trop lent, consommateur d'énergie, alors que pour un sol agricole au soleil il sera considéré comme trop rapide et provoquant des fissures. En contrôlant la cinétique de séchage et en comprenant les mécanismes à l'œuvre, il sera possible d'agir sur des leviers spécifiques à chaque application.

Le séchage est une problématique industrielle transverse qui intervient dans de nombreux procédés (matériaux de construction, sols, industrie agroalimentaire, biscuits, crèmes, peintures, fabrication de papier...). Il est ainsi un enjeu critique du point de vue économique par la dépense énergétique associée et du point de vue technique compte tenu de l'impact possible du séchage sur les propriétés finales du matériau (fissures, hétérogénéités de résistance, humidité résiduelle, adhésion...).

Le séchage des matériaux de construction occupe une place importante dans les procédés industriels. Une partie de l'eau réagit et forme un liant qui donne la tenue mécanique au matériau. Mais l'eau est présente en excès pour assurer la fluidité de la pâte et s'évapore. Par exemple, dans la fabrication de plaques de plâtre, le matériau prend en 5 minutes, puis le séchage de l'excès d'eau dure plus de 45 minutes. Nous souhaitons un séchage rapide une fois la réaction chimique terminée.

En agriculture, une quantité d'eau inappropriée dans les sols restreint le développement des plantes, en particulier l'évaporation limite la disponibilité en eau et nous souhaitons la ralentir. Une meilleure compréhension des phénomènes physiques de séchage de ces matériaux permettrait d'améliorer les procédés et de limiter les coûts liés au séchage.

Le contrôle du séchage doit donc être très précis ; pourtant les techniques pratiques s'appuient souvent sur des méthodes empiriques ou des modèles phénoménologiques. Ceci tient à la complexité du problème, qui met en jeu un couplage entre caractéristiques locales de la structure interne et propriétés de transfert à une échelle macroscopique au sein de matériaux pâteux ou granulaires aux structures très variées et complexes.

En effet, les milieux poreux peuvent avoir des propriétés très différentes, des éponges poreuses et déformables aux roches à très faibles perméabilités. Dans cette thèse, nous nous limiterons aux milieux poreux très perméables où les écoulements sont souvent rapides et la pression de l'air dans les pores est égale à la pression atmosphérique. Ces caractéristiques sont fréquentes dans les matériaux de construction (matériaux cimentaires, plâtre) à leur mise en œuvre car la porosité est importante. Ainsi dans les bétons et mortiers frais,

les grains de sable forme un squelette poreux saturé par la pâte de ciment qui est un mélange de particules (ciment, fumée de silice), d'adjuvants (polymères) et d'eau. Notre étude permettra de mettre en avant les phénomènes de séchage avant la prise. Pour le plâtre, le réseau de cristaux de gypses formé est très poreux et constitue donc un milieu poreux perméable. La composition des sols est souvent très complexe et les organismes vivants jouent un rôle prépondérant dans sa constitution mais ces milieux sont souvent très perméables. Notre démarche est suffisamment générale pour apporter également un éclairage sur les sols (argileux, sableux).

Dans cette thèse, nous étudions le séchage de milieux poreux dont les propriétés sont bien contrôlées; en particuliers, nous nous intéressons à la cinétique de séchage et à son couplage avec le transport de particules.

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état des connaissances sur le séchage des milieux poreux. Nous rappelons des principes physiques généraux sur l'évaporation, les milieux poreux et les particules en suspension dans un fluide. Puis nous détaillons les observations sur le séchage de matériaux réels, avant de décrire les mécanismes à l'œuvre quand le fluide interstitiel est un liquide pur. Nous examinons ensuite les couplages du séchage et de concentration des éléments suspendus ou dissous dans le solvant envisagés dans la littérature.

Dans le chapitre 2, nous présentons les matériaux utilisés dans cette thèse. Nous détaillons ensuite les installations expérimentales ainsi que les procédures de mesures mis en place dans ces travaux de recherche.

Dans le chapitre 3, nous détaillons les résultats sur le séchage des milieux poreux 3D (empilements granulaires). Nous vérifions tout d'abord des résultats connus lorsque le fluide interstitiel est de l'eau seule, avant d'observer le séchage de suspensions de particules rigides et molles. Nous établissons des modèles de couplage entre la cinétique de séchage et le transport des particules. Nous abordons également le séchage de gels de particules.

Dans le chapitre 4, nous étudions le séchage dans des milieux poreux modèles (tubes). Dans cette géométrie, le séchage de l'eau pure présente une cinétique inattendue et originale. Ensuite, nous observons le séchage de suspensions de particules et tentons de comprendre la compaction des particules déformables.

Chapitre 1

État des connaissances

Sommaire

1.1 Généralités	4
1.1.1 Evaporation	4
1.1.2 Ecoulement dans un milieu poreux non saturé	7
1.1.3 Pression capillaire	7
1.1.4 Solution ionique et suspensions de particules	8
1.1.4.1 Diffusion	8
1.1.4.2 Transport	9
1.1.5 Séchage isotherme	9
1.1.6 Nombres adimensionnés	10
1.2 Observation des matériaux réels	10
1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur	13
1.3.1 Mise en évidence des mécanismes de séchage dans les matériaux poreux	13
1.3.1.1 Deux régimes de séchage	13
1.3.1.2 Entrée de l'air et rééquilibres capillaires	13
1.3.1.3 Front sec	17
1.3.2 Importance de la microstructure dans les tubes capillaires	21
1.3.2.1 Tube cylindrique	21
1.3.2.2 Tube à section polygonale	22
1.4 Phénomène de transport lors du séchage	26
1.4.1 Ions dissous	26
1.4.2 Suspensions de particules	28
1.5 Séchage de pâtes	31
1.5.1 Séchage de gels déformables	31
1.5.2 Séchage des pâtes en milieux poreux	32
1.6 Objectif de thèse	35

Dans ce chapitre, nous présentons les concepts physiques utiles pour comprendre le séchage des milieux poreux, puis nous détaillons l'état des connaissances sur les mécanismes de séchage des milieux poreux et des fluides complexes. Du fait des difficultés expérimentales, beaucoup d'études sont entièrement numériques sans assurance de prendre en compte des phénomènes physiques subtils. Nous mettrons donc l'accent sur les résultats expérimentaux.

1.1 Généralités

1.1.1 Evaporation

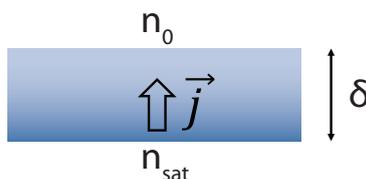


FIGURE 1.1 – Schéma de principe du gradient et du flux de vapeur d'eau.

Les conditions d'évaporation et le devenir de la vapeur d'eau dans le milieu extérieur ont un impact direct sur le séchage des milieux poreux. L'air peut contenir une quantité maximum d'eau n_{vap} qui varie fortement avec la température : 7g/m^3 à 5°C ; 23.4g/m^3 à 25°C et 150g/m^3 à 60°C . L'humidité relative de l'air est $HR = \frac{n_0}{n_{vap}}$, où n_0 est la densité de vapeur d'eau dans l'air. Pour $HR = 100\%$ l'air, saturé en vapeur d'eau, est à l'équilibre avec l'eau liquide et il n'y a pas d'évaporation. Pour $HR < 100\%$ l'eau liquide change de phase et la vapeur d'eau se disperse dans l'air extérieur. Les molécules d'eau diffusent, ainsi le déplacement moyen d'une molécule suivant un axe après un temps Δt est :

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D\Delta t \quad (1.1)$$

avec un coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air $D = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ à 25°C .

Quand la vapeur d'eau est répartie de façon inhomogène dans l'air, la diffusion conduit à un transport massique moyen \vec{j} suivant la loi de Fick (voir Figure 1.1) :

$$\vec{j} = -D\nabla n \quad (1.2)$$

Quand l'eau s'évapore, l'air proche du liquide se sature en vapeur d'eau. Dans cette thèse, nous étudions le séchage convectif : l'air extérieur est ventilé et a la même température que l'échantillon, ce qui renouvelle l'air en contact avec l'eau liquide par de l'air à plus faible humidité relative : une évaporation rapide est ainsi entretenue. Du point de vue de l'échantillon, nous considérons que la demande en vapeur d'eau du milieu extérieur est équivalente à sa diffusion sur une longueur δ avec comme conditions aux limites l'humidité relative de l'air extérieur (voir Figure 1.2).

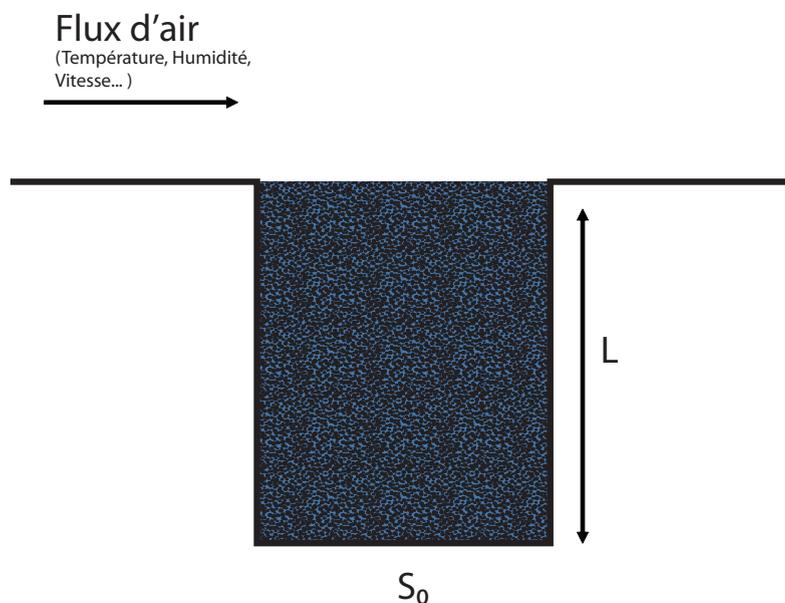


FIGURE 1.2 – Schéma de principe du séchage convectif d'un milieu poreux. Les conditions extérieures, telles que la température, l'humidité ou la vitesse du flux d'air, sont déterminantes pour le taux de séchage initial.

Dans nos expériences la masse d'eau sous forme de vapeur dans cette couche limite est négligeable devant la masse d'eau de l'échantillon ; nous considérons donc toujours la situation où cette couche est établie. Finalement la diffusion dans la couche limite fixe le taux de séchage, la perte de masse surfacique s'écrit :

$$\rho_0 V_e = -\frac{1}{S_0} \frac{dm}{dt} = D \frac{n_{vap} - n_0}{\delta} \quad (1.3)$$

avec ρ_0 la masse volumique de l'eau, S_0 la surface libre de l'échantillon, m sa masse d'eau et le flux massique $j = \rho_0 V_e$. $S_0 V_e$ est le débit d'eau qui s'évapore de l'échantillon et V_e est la vitesse de l'écoulement d'eau liquide nécessaire pour approvisionner la surface en eau.

Ce taux de séchage correspond à la situation où la surface libre S_0 est entièrement occupée par de l'eau, V_e sera donc la vitesse de séchage initiale quand nos échantillons sont saturés en eau. Il est important de maintenir les conditions extérieures constantes pendant le séchage. En effet, V_e étant la vitesse maximale, la diminution de la vitesse de séchage dans le temps par rapport à cette vitesse sera donc caractéristique de l'échantillon.

Le séchage contrôlé consiste généralement à souffler sur l'échantillon de l'air non saturé en vapeur d'eau de façon constante sur la surface de l'échantillon (voir Figure 1.2). Il est également possible de disposer de l'eau et du sel en excès par rapport à sa solubilité, ce qui maintient l'humidité relative constante à une distance donnée de l'échantillon. Ainsi les conditions de séchage sont constantes au cours de l'expérience. Plus la ventilation est importante, plus δ est faible. Quand δ est petit devant les tailles caractéristiques de l'échantillon, il peut dépendre de la rugosité de surface du matériau, sinon il est un paramètre externe au matériau.

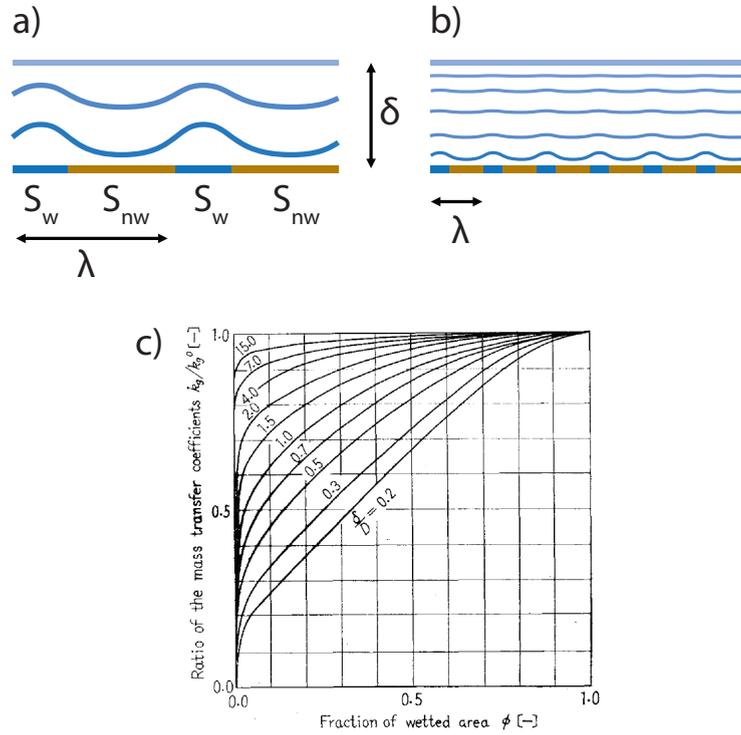


FIGURE 1.3 – Schéma de la diffusion de la vapeur d'eau à partir d'une surface non uniformément mouillée. Les régions d'air S_w sont mouillées et séparées par des surfaces S_{nw} non mouillées. Ceci se répète périodiquement avec une longueur caractéristique λ . L'eau s'évapore d'une fraction $\phi = \frac{S_w}{S_w + S_{nw}}$ de la surface et diffuse sur une longueur δ . Les lignes bleues claires représentent les courbes de niveaux d'humidité relative. Quand $\lambda \sim \delta$ (a), la diffusion de la vapeur est affectée par la distribution spatiale des zones mouillées; alors que pour $\lambda \ll \delta$ (b), la diffusion de la vapeur est semblable à celle pour une surface totalement mouillée. (c) Taux de séchage normalisé par le séchage d'une surface totalement mouillée en fonction de ϕ et pour différents rapports $\frac{\delta}{\lambda}$ (noté $\frac{\delta}{D}$ sur la figure). [52]

La surface d'un milieu poreux n'est pas entièrement recouverte d'eau liquide, comme dans la figure 1.1. La répartition de l'eau est défini par deux paramètres : la fraction de la surface mouillée $\frac{S_w}{S_0}$ et la longueur séparant les surfaces mouillées λ (voir Figure 1.3). Dans la plupart des expériences de séchage advectif, $\lambda \ll \delta$ et le taux de séchage dépend alors très peu de la fraction de surface mouillée [52]. En effet, les variations locales affectent peu la diffusion de la vapeur d'eau dans la couche limite d'épaisseur δ . Cependant, quand λ et δ sont du même ordre de grandeur, le taux de séchage diminue quand la surface mouillée diminue, car la diffusion de la vapeur d'eau est alors nettement influencée par la localisation des régions mouillées.

1.1.2 Ecoulement dans un milieu poreux non saturé

En présence d'un gradient de pression $\frac{dp}{dx}$, l'eau dans le milieu poreux s'écoule suivant la loi de Darcy à la vitesse V :

$$V = \frac{k}{\mu} \frac{dp}{dx} \quad (1.4)$$

où k est la perméabilité et $\mu = 10^{-3}$ Pa.s est la viscosité de l'eau à température ambiante. Pour un milieu poreux saturé, k varie comme le carré de la taille des pores r et varie avec la porosité ω :

$$k = F(\omega)r^2 \quad (1.5)$$

F peut être estimé par la formule de Kozeny-Carman :

$$F(\omega) \simeq \frac{\omega^3}{45(1-\omega)^2} \quad (1.6)$$

Nous ne tenons pas compte de la tortuosité du milieu poreux ce qui rendrait le modèle plus réaliste, cependant cela rajouterait un paramètre peu fiable et complexifierait la représentation inutilement.

Au cours du séchage, la saturation locale du milieu poreux $\phi = \frac{V_{eau}}{V_{pore}}$ diminue et la perméabilité relative de l'eau k diminue également, k s'écrit alors :

$$k = F(\omega)G(\phi)r^2 \quad (1.7)$$

G peut être estimé par une formule empirique :

$$G(\phi) = \frac{(\phi - \phi_c)^3}{(1 - \phi_c)^3} \quad (1.8)$$

en considérant que le réseau d'eau se déconnecte à une saturation $\phi_c \simeq 0.1$. Pour un gradient de pression $\frac{dp}{dx}$ constant, la vitesse d'écoulement V diminue très rapidement quand la saturation ϕ diminue et se rapproche de ϕ_c .

1.1.3 Pression capillaire

Dans un tube capillaire de rayon r , l'interface eau/air forme un ménisque sphérique de rayon $r/\cos(\theta)$ où θ est l'angle de contact entre l'eau et la surface du tube. Au niveau du ménisque. La différence de pression entre l'eau p_c et l'air p_{atm} vérifie la loi de Laplace :

$$p_{atm} - p_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1.9)$$

où $\gamma = 70$ mN/m la tension de surface entre l'eau et l'air.

Dans un milieu poreux non saturé, l'interface eau/air forme des ménisques dans les pores et l'équation 1.9 fixe la pression de l'eau, avec θ l'angle de contact avec la surface

de la matrice poreuse et r le rayon du pore. Ainsi l'eau est en dépression et cela d'autant plus que le rayon r du pore où s'établit l'équilibre entre l'air et l'eau est petit.

1.1.4 Solution ionique et suspensions de particules

1.1.4.1 Diffusion

Les ions dissous dans l'eau diffusent avec un coefficient D suivant des conditions semblables à celles décrites dans la section 1.1.1 pour la diffusion de la vapeur d'eau.

Pour les suspensions de particules dans un solvant, la situation est différente. Souvent, la densité des particules est supérieure à celle du solvant (typiquement 2.5 pour la silice), elles sédimentent. La vitesse de sédimentation V_{sed} est un équilibre entre la force gravitaire et les frottements visqueux qui s'opposent à l'écoulement. Une particule de rayon a subit la poussée d'Archimède sous l'action de la gravité g liée à la différence de masse volumique avec le solvant $\Delta\rho$:

$$F_g = \Delta\rho g (4/3\pi a^3) \quad (1.10)$$

En outre la force visqueuse pour une particule sphérique est :

$$F_{\text{visq}} = 6\pi\mu a V_{\text{sed}} \quad (1.11)$$

ainsi :

$$V_{\text{sed}} = \frac{2\Delta\rho g}{9\mu} a^2 \quad (1.12)$$

Si $V_{\text{sed}} \ll V_e$, la vitesse de sédimentation est négligeable devant la vitesse d'écoulement due au séchage. Cependant, le mouvement brownien tend à maintenir la suspension homogène même sans écoulement. Le mouvement brownien conduit à un comportement diffusif avec un coefficient :

$$D_{\text{part}} = \frac{k_B T}{6\pi\mu a} \quad (1.13)$$

avec k_B la constante de Boltzmann. La vitesse de diffusion sur la hauteur de l'échantillon L est :

$$V_d = \frac{D_{\text{part}}}{L} = \frac{k_B T}{6\pi\mu a L} \quad (1.14)$$

La comparaison de V_{sed} et V_e permet d'établir si la suspension sédimente significativement sous gravité au repos :

$$\frac{V_{\text{sed}}}{V_d} = \frac{4\Delta\rho g a^3 L}{3k_B T} \quad (1.15)$$

$\frac{V_{\text{sed}}}{V_d} = 1$ correspond à

$$a_0 = \left(\frac{3k_B T}{\Delta\rho g L} \right)^{1/3} \quad (1.16)$$

Pour $a \ll a_0$, la sédimentation est négligeable.

Plus exactement, la répartition d'équilibre entre sédimentation et diffusion brownienne conduit à un gradient de concentration en particules : pour une suspension de fraction volumique moyenne en particules ψ_0 , la fraction volumique à une hauteur Δh est :

$$\psi = \psi_0 * \exp\left(\frac{4\pi\Delta\rho a^3 \Delta h}{3k_B T}\right) \quad (1.17)$$

Le mouvement brownien limite la sédimentation des particules. Plus généralement le comportement diffusif des particules tend à homogénéiser la solution suivant la loi de Fick (équation 1.2), ce qui exerce une pression osmotique Π proportionnelle à la densité du nombre d'éléments n pour les systèmes dilués :

$$\Pi = nk_B T \quad (1.18)$$

1.1.4.2 Transport

L'écoulement du fluide incompressible \vec{V} entraîne les particules ou les ions présents mais ces éléments diffusent, ainsi leur concentration c suit une équation d'advection-diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \vec{V} \cdot \nabla c \quad (1.19)$$

En comparant la vitesse de diffusion $V_d = \frac{D}{L}$ et V , nous définissons le nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{V}{V_d} = \frac{VL}{D} \quad (1.20)$$

Quand $Pe \gg 1$, les éléments sont advectés et le fluide se déplace dans son ensemble. Inversement, pour $Pe \ll 1$, la concentration reste uniforme dans l'échantillon et l'écoulement du fluide n'induit pas de transport des éléments (ions ou particules). Cependant l'analyse est plus subtile, en effet nous pouvons définir une longueur λ telle que $\frac{V_e}{V_d(\lambda)} = 1$ avec $V_d(\lambda) = \frac{D_{\text{ions}}}{\lambda}$. La diffusion doit toujours être prise en compte sur une longueur de l'ordre de $\lambda = \frac{L}{Pe}$.

1.1.5 Séchage isotherme

Dans cette thèse, le séchage sera considéré comme isotherme, l'air extérieur est à la même température que le matériau. Nous négligeons la baisse locale de la température due à l'évaporation. Le temps caractéristique de diffusion de la chaleur est $\tau = CL^2/\lambda \simeq 0.7$ s où $C = 4200 \text{ kJ.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la capacité thermique de l'eau, $\lambda = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est sa conductivité thermique et $L = 10^{-2}$ m est la longueur de l'échantillon. Le séchage typique à température ambiante est de 10 grammes par jour, soit $8 \cdot 10^{-5}$ gramme pendant un temps τ . La chaleur latente de 2257 J/g conduit donc à une perte d'énergie de 0.18 J

ce qui est faible par rapport à la capacité thermique d'un gramme d'eau 4.217J/K. La température dans l'échantillon pourra donc être considérée comme uniforme.

1.1.6 Nombres adimensionnés

Dans ce manuscrit, nous avons choisi de ne pas adimensionner les principaux paramètres physiques (longueur, vitesse, masse...) mais d'exprimer les phénomènes physiques dans les mêmes unités pour les comparer deux à deux. Il faut cependant noter qu'il existe un temps et une longueur caractéristique de séchage qui permettent de convertir ces paramètres physiques en quantités sans dimension.

Les conditions expérimentales définissent la "vitesse" de séchage et donc le temps caractéristique pour évaporer toute l'eau ($m_{eau\ ini}$) de l'échantillon. A partir du taux de séchage initial, nous pouvons définir un temps $\frac{m_{eau\ ini}}{dm/dt_{ini}}$. Les temps du système (diffusion de particules, réactions chimiques...) peuvent être comparés à ce temps de séchage.

Comme nous l'avons vu en 1.1.1, les conditions de séchage peuvent être rapportées à une longueur de diffusion δ . Les autres longueurs de l'échantillon se comparent à δ . De manière générale, δ est plus petite que la taille de l'échantillon, mais peut être comparable à la taille des pores. Dans les deux milieux poreux utilisés dans cette thèse, δ est plus grande que la taille des pores des empilements de billes de verre et est plus petite que l'espacement des tubes. Dans ce dernier cas, la forme locale de la répartition de l'eau modifie le taux de séchage (voir Figure 1.3).

1.2 Observation des matériaux réels

Le séchage des milieux poreux est un sujet d'importance pour de nombreuses applications industrielles. Ainsi les approches de recherche sont variées. Nous présentons ici un bref résumé des observations dans les matériaux de construction.

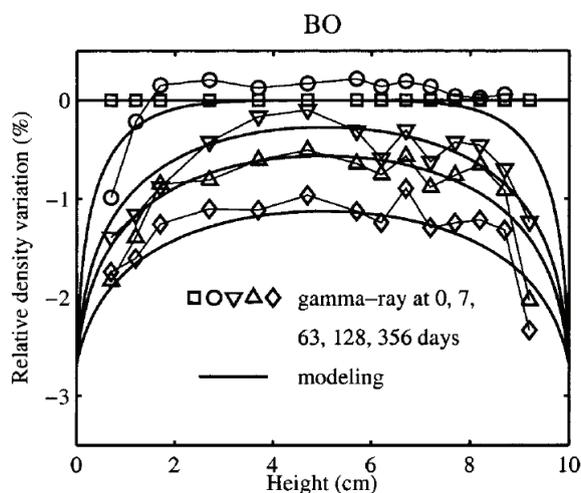


FIGURE 1.4 – Profils de perte d'eau par gamma densimétrie dans un échantillon de béton [29].

Le séchage des bétons durcis est important pour leur durabilité. Il est intéressant de constater que dans ces matériaux très peu perméables, la saturation en eau est relativement homogène au cours du séchage (voir Figure 1.4). Cependant, les phénomènes physiques sont très différents de ceux que nous souhaitons étudier dans cette thèse. En effet, l'écoulement darcéen de l'air est faible, la pression de l'air augmente au-delà de la pression atmosphérique de façon non uniforme dans l'échantillon et contribue au transport de l'eau vers la surface [29].

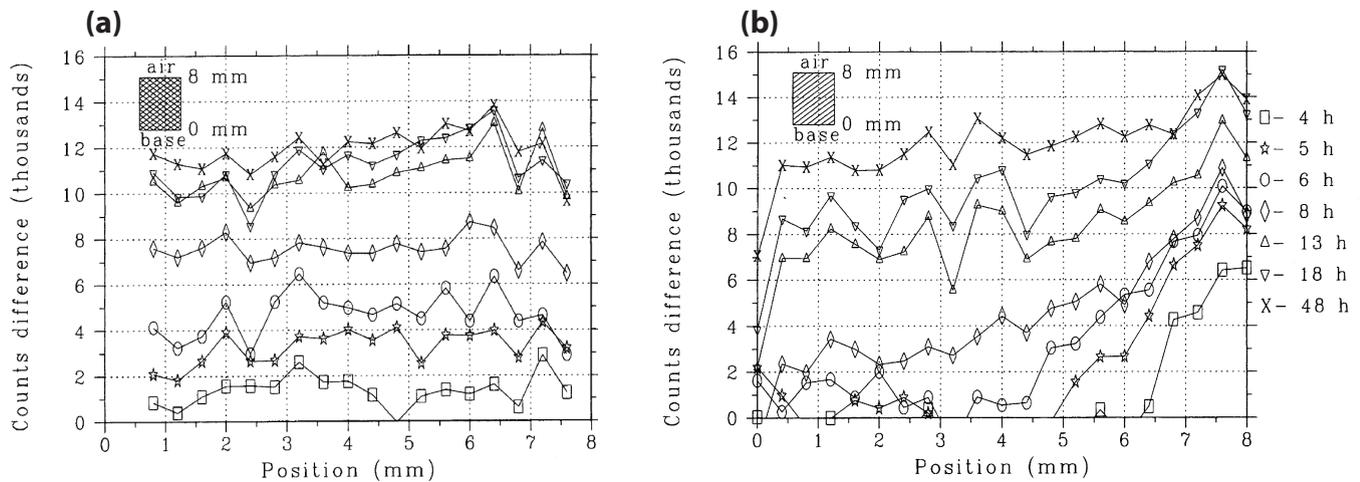


FIGURE 1.5 – Profils de différence d'absorption des rayons X pour une pâte de ciment eau/ciment= 0.35 (a) et pour une pâte de ciment avec additifs, agents réducteurs de contraction (b) [1].

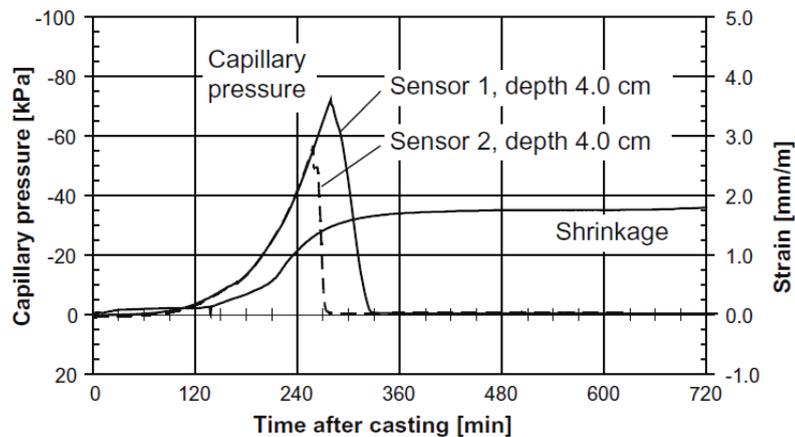


FIGURE 1.6 – Pression capillaire et déformation de contraction dans une pâte de ciment au cours du temps (échantillon de 6 cm d'épaisseur) [51].

Pour une pâte de ciment, la perte d'eau est également homogène du bas de l'échantillon à la surface libre. Cependant, lorsque la pâte contient des additifs, le séchage est plus lent

et un front sec apparaît près de la surface libre (voir Figure 1.5). Le séchage provoque probablement une concentration des additifs à la surface qui impacte la répartition de l'eau.

A l'aide d'une sonde en équilibre avec l'eau dans les pores, il est possible la pression capillaire p_c (voir équation 1.9). Lorsque l'échantillon se désature, la pression capillaire p_c augmente (voir Figure 1.6), signifiant que la taille des pores r occupés par l'eau diminue : les grands pores se vident ou se contractent. Simultanément à l'évaporation, la réaction de prise a lieu entre 160 et 210 minutes après le gâchage pour l'expérience de la figure 1.6 et consomme de l'eau. De plus la pâte de ciment prise occupe moins de volume que les grains de ciments et l'eau, les transferts liquides sont donc complexes.

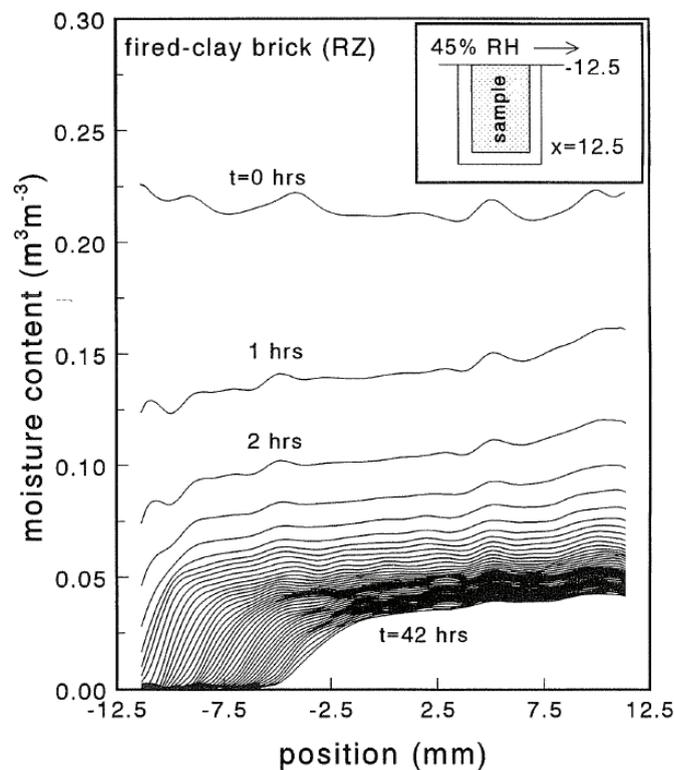


FIGURE 1.7 – Profils d'eau mesurés par IRM au cours du séchage d'une brique de terre cuite (porosité ~ 0.3 , taille de pore $\sim 1 - 10 \mu\text{m}$). Le temps entre les profils est d'une heure [39].

Les briques de terre cuite n'ont pas de réaction chimique et peu de contraction, elles sont ainsi un matériau réel bien adapté à l'étude du séchage. Comme pour les matériaux cimentaires, la distribution d'eau est homogène sur la hauteur pendant les premières heures. Après 7 heures, environ 80% de l'eau s'est évaporée. Le séchage des derniers 20% d'eau est très lent (plus de 30 heures). L'échantillon est divisé en 2 régions : près de la surface, le milieu poreux est complètement sec, tandis qu'en profondeur il reste de l'eau dans les pores. Un front sec sépare ces 2 régions et progresse dans l'échantillon alors que loin de la surface libre la saturation locale en eau ne diminue que faiblement (voir Figure 1.7).

1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur

1.3.1 Mise en évidence des mécanismes de séchage dans les matériaux poreux

Les mécanismes de transferts hydriques peuvent être mis en évidence sur des matériaux réels mais pour une meilleure compréhension, nous les présentons pour les matériaux simples.

1.3.1.1 Deux régimes de séchage

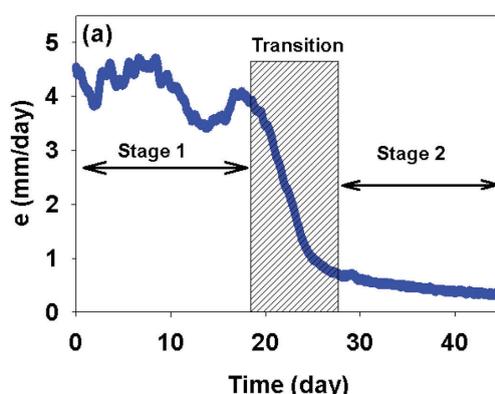


FIGURE 1.8 – (a) Taux de séchage e au cours du temps d'un empilement de grains de sable (diamètre moyen $224 \mu\text{m}$ et porosité de 0.4) dans une cellule de Hele-Shaw initialement saturée d'une solution de pigment bleu à 0.1 g/L dans de l'eau. Pendant le "stage 1", le taux de séchage est relativement élevé et constant [50].

Le séchage des matériaux poreux est décrit par 2 régimes distincts. Dans un premier temps, le taux de séchage est constant, jusqu'à l'évaporation de la grande majorité de l'eau : généralement environ 80 – 90% de l'eau initiale. Le taux de séchage est fixé par les conditions extérieures (température, humidité, flux d'air). Ensuite le taux de séchage chute brutalement puis tend vers 0 (voir Figure 1.8).

1.3.1.2 Entrée de l'air et rééquilibres capillaires

Dans la période de séchage constant, l'air dans les pores est rapidement saturé en vapeur d'eau, tout en représentant un volume d'eau liquide négligeable, ce qui limite toute évaporation ultérieure dans le milieu poreux. L'évaporation se fait donc principalement à la surface libre de l'échantillon en contact avec de l'air non saturé en vapeur d'eau, les conditions extérieures peuvent être ramenées à une longueur de diffusion δ et l'écoulement d'eau à une vitesse V_e d'après l'équation 1.3 (page 5).

L'évaporation de l'eau à la surface correspond à un écoulement constant V_e d'eau liquide dans le réseau poreux, cependant l'air envahit brusquement les pores (voir Figure 1.9). Les écoulements associés sont rapides et il est possible de les entendre à l'aide d'une sonde à ultra-sons. Ces événements sont très bien corrélés en moyenne à la perte d'eau

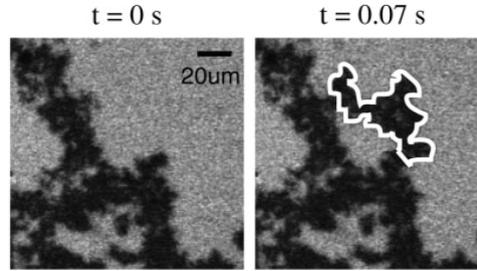


FIGURE 1.9 – Images d'un empilement de colloïdes (PMMA de diamètre $1.1 \mu m$) initialement en suspension dans du décalin. Une large invasion d'air d'une région de 800 particules est surlignée, elle se produit en moins de 0.07 seconde [54].

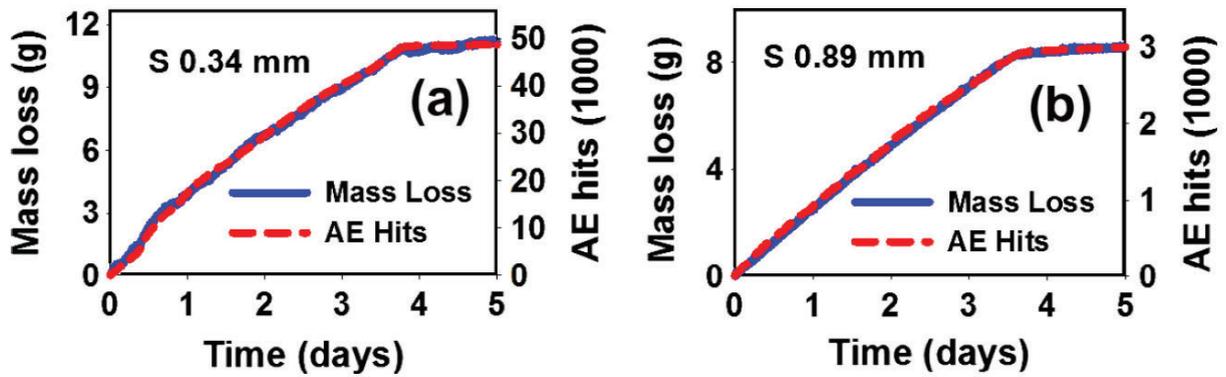


FIGURE 1.10 – Perte de masse et nombre d'événements acoustiques (AE) en fonction du temps dans des empilements de sable, 0.34 mm (a) et 0.89 mm (b), dans des cellules de Hele-Shaw [22].

(voir Figure 1.10). L'écoulement V_e est une moyenne à la fois temporelle et spatiale des brusques mouvements de fluides. Ainsi l'évaporation continue de l'eau s'équilibre par des invasions brusques de l'air dans le réseau poreux par l'air.

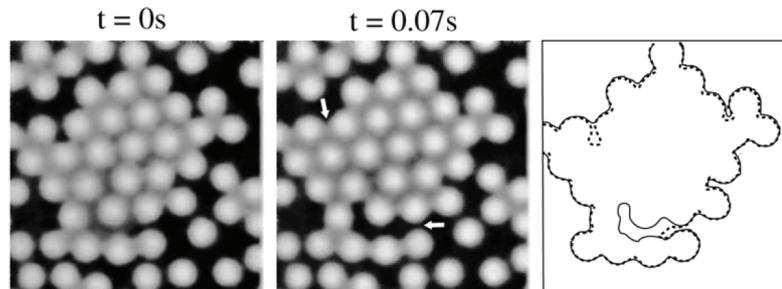


FIGURE 1.11 – Redistribution de liquide (en gris clair) après une invasion d'air (en noir) dans des particules de PMMA ($1.1 \mu m$) compactées. L'invasion se fait par la flèche du bas, provoquant un réajustement du ménisque au niveau de la flèche du haut. Sur la 3ème image, les tracés de l'interface air/liquide des deux images, avant (en pointillé) et après l'invasion (en trait plein). [54]

1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur

Les invasions d'air ne font pas rentrer l'air progressivement dans la matrice poreuse, comme le dictent la conservation du volume de pore et la perte de volume d'eau constante. L'eau étant la phase mouillant le solide et l'air la phase non mouillante, il est favorable pour le milieu poreux que l'air occupe d'abord les pores les plus grands, qui comportent plus de volume pour moins de surface démoillée par l'eau. Les invasions permettent aux grands pores de se vider aux profit des petits pores de surface. Ce rééquilibrage capillaire est la force motrice des écoulements dans les milieux poreux pendant le séchage. Initialement l'air n'a pas directement accès à tous les pores. Ainsi lorsqu'un grand pore devient accessible au réseau d'air, celui-ci se vide au profit de plus petits pores préalablement accessibles. Mais les rééquilibrages ne s'arrêtent pas lorsque l'air forme un réseau percolé sur tout l'échantillon (voir Figure 1.10). Lorsque le séchage est avancé, les écoulements restent brusques car l'évaporation a lieu à la surface, ce qui tend à former des ménisques de plus en plus courbés au niveau des petits pores de la surface. Quand un seuil est franchi, un brusque rééquilibrage capillaire vide des grands pores et resature les petits. Sur la figure 1.11, nous observons ce phénomène au niveau de quelques tailles de pores, le pore en haut de l'image (indiqué par la flèche) se remplit d'eau quand le pore du bas se vide. Ainsi les rééquilibrages pour maximiser la surface de solide mouillée sont incessants.

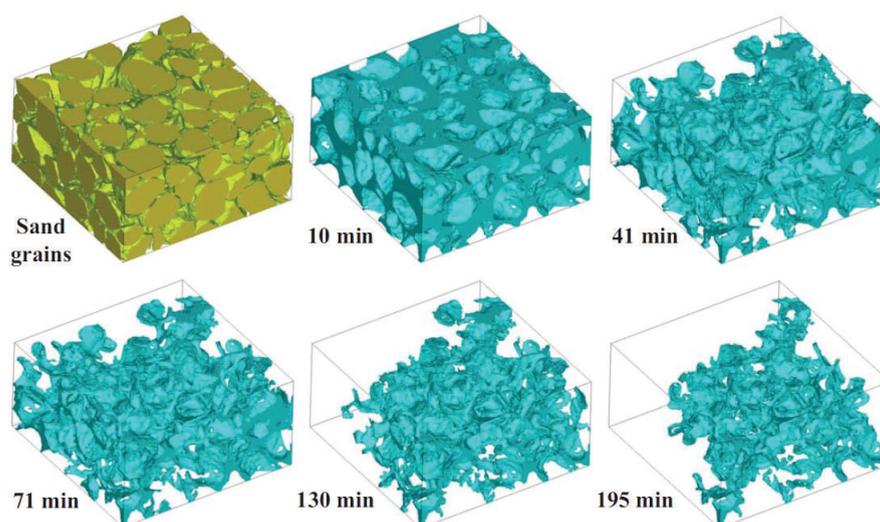


FIGURE 1.12 – Distribution de la phase liquide pendant le séchage d'un empilement de sable observé au rayon X par synchrotron. Le volume au niveau de la surface est de $3.3 \times 3.3 \times 1.7 \text{ mm}^3$. La quantité d'eau décroît sans casser la connectivité de la phase liquide. [49]

Un aspect de l'invasion d'air essentiel pour le transport d'eau est la connectivité de la phase liquide résiduelle jusqu'à des faibles saturations. La distribution spatiale ainsi que la forme des pores dans les empilements granulaires, mais également dans de nombreux milieux poreux, conduisent l'eau résiduelle à occuper les "coins" dans les grands pores envahis par l'air. Dans la figure 1.12, la saturation de la phase liquide (ratio entre le volume liquide et le volume de pores) diminue jusqu'à moins de 20% de la porosité et l'eau forme en permanence un réseau connecté.

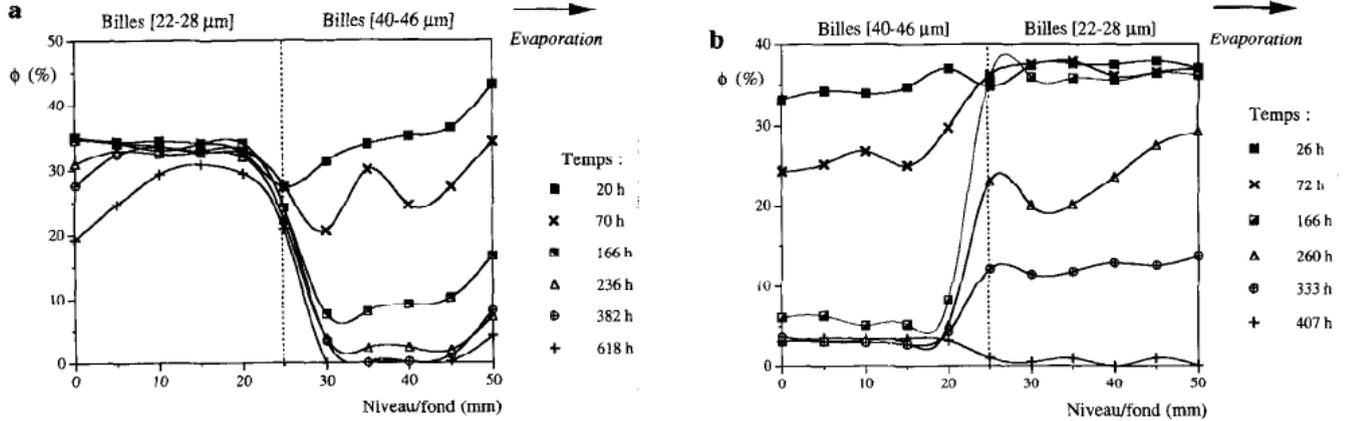


FIGURE 1.13 – Profils de teneur en eau par gamma densimétrie dans des empilements de billes de verre initialement saturé en eau. (a) Partie basse de l'échantillon forme de billes de $22 - 28 \mu m$ et partie haute de billes de $40 - 46 \mu m$. (b) Partie basse de l'échantillon forme de billes de $40 - 46 \mu m$ et partie haute de billes de $22 - 28 \mu m$. [10]

La taille des invasions est fixée par la distribution de tailles des pores, mais, du fait de la connectivité de la phase liquide, le rééquilibrage capillaire a lieu à l'échelle de l'échantillon. En effet, pour des échantillons à 2 empilements de billes superposés (petites et grandes), les grands pores se vident en premier laissant les petits saturés indifféremment de la configuration. Ainsi, si les grands pores sont au contact de la surface libre, il semble naturel que les petits pores en profondeur restent totalement saturés. Mais dans le cas contraire, les grands pores en profondeur se désaturent entièrement avant que les petits pores en contact avec la surface libre ne se désaturent significativement (voir Figure 1.13).

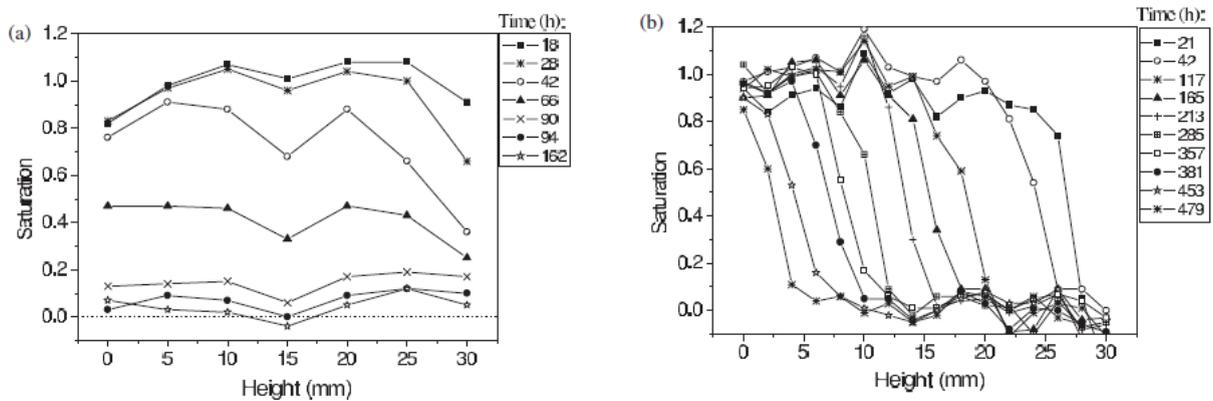


FIGURE 1.14 – Profils de teneur en eau par gamma densimétrie dans des empilements de billes de verre initialement saturé en eau. Billes hydrophiles (angle de contact de 5°) (a) et hydrophobes (angle de contact de 86°) (b). [48]

De façon plus courante, la distribution spatiale des pores est aléatoire dans l'échantillon et donc homogène suivant la distance à la surface libre. Les grands pores se videront en pre-

1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur

miers et la désaturation sera uniforme sur la hauteur de l'échantillon (voir Figure 1.14.a). Cependant les rééquilibrages n'ont pas toujours lieu. Si la matrice poreuse est hydrophobe avec un angle de contact proche de 90° , aucune phase n'a de mouillabilité préférentielle et l'avantage à la saturation des petits pores (au meilleur ratio Volume/Surface) disparaît. Alors l'invasion du milieu poreux par l'air se fait par un front sec qui progresse à partir de la surface libre (voir Figure 1.14).

Finalement, ces rééquilibrages capillaires correspondent en moyenne dans le temps à un écoulement d'eau vers la surface constant, mais sa vitesse n'est pas constante sur la hauteur. Dans la situation où la désaturation est uniforme, V_e correspond à la vitesse de l'écoulement à la surface, mais chaque position z , suivant la hauteur, contribuant autant à l'apport d'eau, la vitesse à la distance z de la surface est [24] :

$$V_e(z) = V_e(0) \left(1 - \frac{z}{L}\right) \quad (1.21)$$

ainsi vers le bas de l'échantillon, la vitesse $V_e(z)$ tend vers 0.

1.3.1.3 Front sec

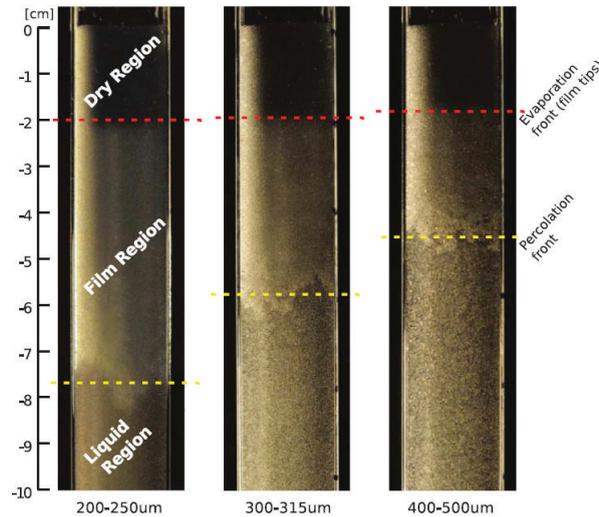


FIGURE 1.15 – Photographies d'empilements de billes de verre dans une cellule de Hele-Shaw ouverte en haut. La taille des billes est indiquée sous chaque image [56].

Même dans le cas d'une matrice poreuse hydrophile, la portée des rééquilibrages capillaires est limitée par la gravité et les dissipations visqueuses. L'écoulement d'eau qui vide les grands pores se fait sous l'action de la dépression capillaire $2\gamma/r$ dans les petits pores de la surface libre. En bas de l'échantillon ou au niveau du front de saturation (où le milieu poreux est complètement saturé en eau), à une profondeur L , la pression de l'eau est $p(\phi) + \rho_0 g L$ où $p(\phi)$ est la pression capillaire d'équilibre à la saturation résiduelle ϕ et g est la composante de la gravité suivant l'axe de l'échantillon. Nous pouvons considérer

que l'eau s'écoule suivant la loi de Darcy à la vitesse V_{cap} d'après l'équation 1.4 (page 7) :

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\mu V_{cap}}{k} \quad (1.22)$$

où le gradient de pression est $\frac{dp}{dx} = \left(\frac{2\gamma}{r} - p(\phi) - \rho_0 g L\right) / L$. D'après la section 1.1.2, $k = F(\omega)G(\phi)r^2$ et V_{cap} s'écrit :

$$V_{cap} = \frac{G(\phi)F(\omega)r^2}{\mu L} \left(\frac{2\gamma}{r} - p(\phi) - \rho_0 g L\right) \quad (1.23)$$

Nous obtenons en négligeant $p(\phi)$ devant γ/r :

$$V_{cap} = \frac{2G(\phi)F(\omega)\gamma r}{\mu L} - \frac{G(\phi)F(\omega)\rho_0 g r^2}{\mu} \quad (1.24)$$

Nous calculerons les valeurs de V_e et V_{cap} pour nos systèmes dans les chapitres suivants. La condition pour que la surface soit approvisionnée en eau est :

$$\phi V_{cap} \gg V_e \quad (1.25)$$

c'est-à-dire que le débit de écoulement capillaire possible soit plus rapide que la demande en eau réelle. Si cette condition n'est pas vérifiée, le pompage capillaire ne peut fournir l'eau requise pour maintenir la surface humide, la surface sèche et un front sec pénètre l'échantillon. L'eau liquide s'évapore donc au niveau du front sec et diffuse sous forme de vapeur à travers le milieu poreux. La grande distance de diffusion z par rapport à la longueur δ fait diminuer le taux de séchage et correspond à la baisse du taux de séchage du 2nd régime :

$$V_e^* = D^* \frac{n_{vap} - n_0}{\rho_0(z + \delta^*)} \quad (1.26)$$

où D^* est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le milieu poreux désaturé et δ^* est la longueur fixée par les conditions extérieures ($\frac{\delta^*}{D^*} = \frac{\delta}{D}$)

Lorsque les effets gravitaires sont significatifs devant les effets capillaires, le front sec progresse et le milieu poreux est divisé en 3 régions : une région complètement sèche entre la surface libre et le front sec, une région avec des films d'eau connectés et dans le bas de l'échantillon des pores totalement saturés en eau. Les grands pores de la zone de films étant vide, l'invasion de l'air se fait dans la région saturée, l'eau liquide s'écoule donc sur la hauteur des films d'eau pour s'évaporer au front sec, la longueur L de la zone de films évolue avec la progression du front sec de tel sorte que :

$$V_e^* = \phi V_{cap} \quad (1.27)$$

Sur la figure 1.15 où l'eau s'évapore d'une colonne verticale de billes saturée d'eau par la surface supérieure, la région sèche est très importante, nous considérons que $\phi V_{cap} = V_e^* \simeq 0$ alors d'après l'équation 1.24, $L \propto 1/r$, la région de films est 2 fois plus grande pour des billes de 200 μm que pour des billes de 400 μm . Sur la figure 1.16, un colorant a été ajouté à l'eau et se dépose aux positions d'évaporation de l'eau. Pendant la première

1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur

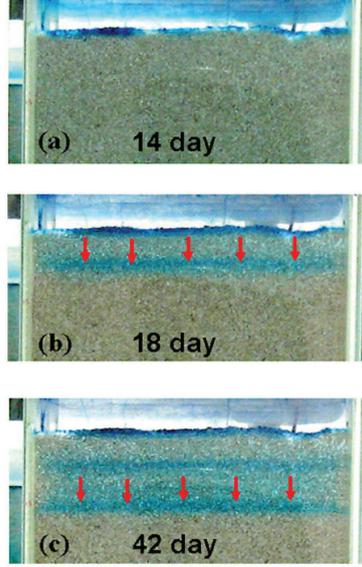


FIGURE 1.16 – Photographies à différents temps du haut d'un empilement de grain de sable (diamètre moyen $417 \mu m$) dans une cellule de Hele-Shaw initialement saturé d'une solution de pigment bleu à 0.1 g/L . Les flèches rouges indiquent des plans où la concentration en colorant est élevée. [50]

phase, les films d'eau sont connectés sur toute la hauteur et le colorant s'accumule à la surface uniquement. Ensuite un second trait apparaît sous la surface et le dépôt descend dans l'échantillon, en suivant la position du front sec. Nous vérifions ainsi la connectivité des films d'eau et l'augmentation de la longueur de diffusion avec l'entrée du front sec.

Suivant les configurations, le front de désaturation, entre les films et les pores saturés peut atteindre le bas de l'échantillon avant l'apparition du front sec. Ne disposant plus de réservoir d'eau, la saturation partielle diminue uniformément dans l'échantillon (voir figure 1.14.a), or $G(\phi)$ diminue avec la saturation ϕ ainsi V_{cap} diminue au cours du temps et change d'ordre de grandeur jusqu'à ce que la perméabilité relative de l'eau k deviennent trop faible pour que l'écoulement compense l'évaporation à la surface et l'équation 1.25 n'est plus valide. Alors, le front sec progresse avec une cinétique de séchage de l'équation 1.27. Dans ce cas, les rééquilibres capillaires maintiennent une saturation uniforme dans la zone de films. Finalement, lorsque les films sont très fins ou se déconnectent :

$$V_e^*(z = L) \gg \phi V_{cap} \quad (1.28)$$

et il n'existe plus de profondeur de front sec H correspondant aux rééquilibres capillaires, qui deviennent négligeables. Ainsi sans écoulement, l'eau s'évapore "couche par couche" avec un taux de séchage diminuant lentement avec la progression correspondante du front sec.

D'après l'équation 1.23, pour $\frac{\gamma}{r} \gg \rho_0 g L$, la gravité est négligeable. Le séchage est alors représenté par les étapes de la figure 1.19. Les rééquilibres capillaires maintiennent une saturation uniforme sur l'ensemble de l'échantillon tant que $V_{cap} \gg V_e$, puis un front sec pénètre les rééquilibres capillaires sont toujours possibles car le taux de séchage a

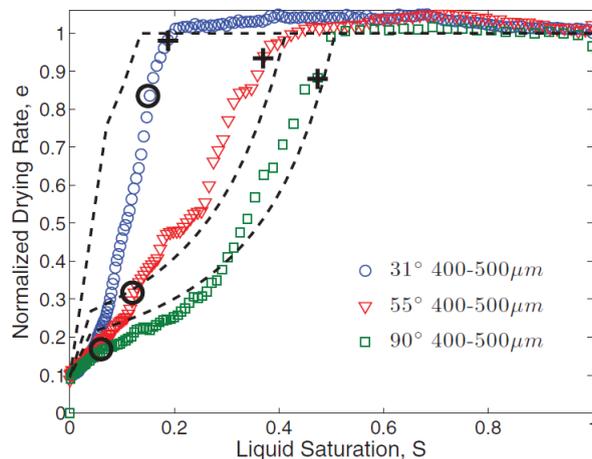


FIGURE 1.17 – Taux de séchage normalisé expérimental et théorique pour différentes inclinaisons de la cellule de Hele-Shaw (empilement de billes de verre saturé de n-hexane). A 90° , la cellule est verticale, la gravité effective est maximale. Les croix indiquent le détachement des films de la surface libre, les cercles la fin de la présence d’une région totalement saturée. [56]

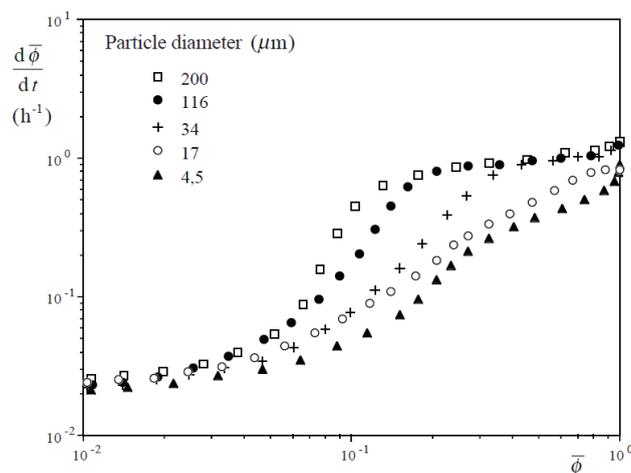


FIGURE 1.18 – Taux de séchage normalisé en fonction de la saturation résiduelle dans des empilements de billes de verre, de différents diamètres, initialement remplis d’éthanol. [9]

diminué. Finalement les rééquilibrages deviennent négligeables et le front sec progresse dans l’échantillon.

Les rééquilibrages capillaires sont essentiels pour comprendre la répartition de l’eau dans les milieu poreux, ils permettent de mettre en évidence les paramètres dominant la cinétique de séchage. En inclinant le milieu poreux, la gravité ressentie diminue; ainsi d’après l’équation 1.24 V_{cap} augmente. Cela retarde le détachement des films de la surface libre et donc maintient plus longtemps la phase de séchage à vitesse constante (voir Figure 1.17). Dans les expériences de la figure 1.18, la gravité est négligeable et l’expression se

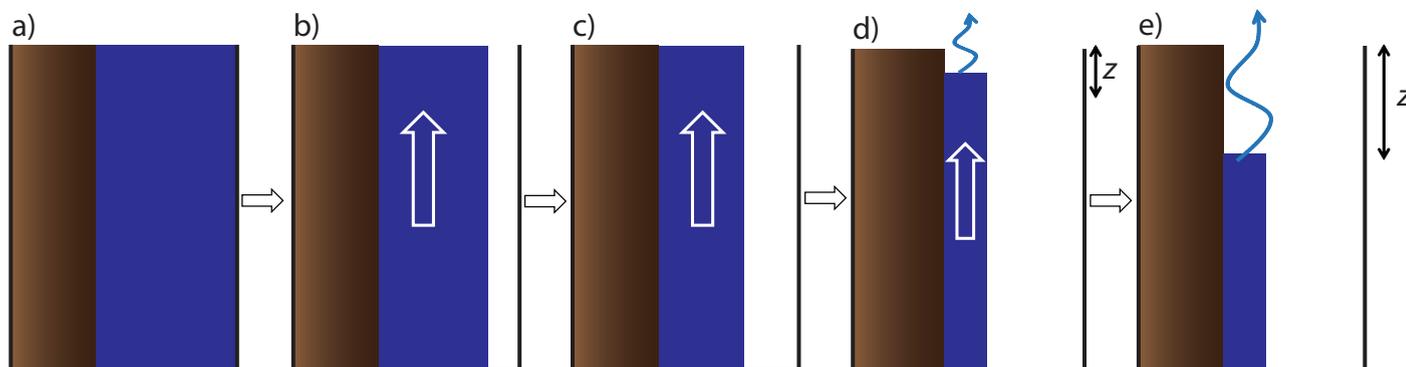


FIGURE 1.19 – Schéma du mécanisme du séchage d'un liquide pur dans un milieu poreux. En marron, le squelette du milieu poreux occupe un volume constant, il permet les effets capillaires. La distribution en eau suivant la hauteur est représentée par la région bleue. Initialement (a) le fluide sature complètement les pores. Quand le séchage commence, l'eau s'évapore à la surface et les petits pores de la surface restent saturés car les effets capillaires importants permettent l'écoulement de l'eau vers la surface, la saturation en liquide diminue dans l'ensemble de l'échantillon (b et c). Quand la saturation est faible, la perméabilité diminue et les rééquilibres capillaires ne sont pas suffisants pour maintenir la surface libre humide. L'eau s'évapore au niveau du front sec, ce qui provoque une baisse significative du taux de séchage car la vapeur d'eau diffuse sur une longueur croissante (z) avec le temps (flèche en (d) et (e)). A la fin du séchage, les rééquilibres capillaires sont négligeables, la saturation locale dans le bas de l'échantillon est constante et le front sec progresse (e).

réduit à :

$$V_{cap} = \frac{2G(\phi)F(\omega)\gamma r}{\mu L} \quad (1.29)$$

V_{cap} est proportionnel à r . Pour des billes de $200 \mu m$, le taux de séchage constant se maintient jusqu'à une saturation d'environ 15%, alors que le 1^{er} régime est quasiment inexistant pour des billes de $4.5 \mu m$. Ainsi plus les pores sont petits, plus la phase de séchage constant est de courte durée.

La structure du milieu poreux détermine directement la cinétique de séchage. Mais, au delà de la taille des pores, il est difficile de faire varier la microstructure de façon contrôlée dans des milieux poreux.

Des systèmes plus modèles comme les tubes capillaires permettent de modifier la forme des pores et d'établir simplement l'influence de la forme des pores sur la cinétique de séchage.

1.3.2 Importance de la microstructure dans les tubes capillaires

1.3.2.1 Tube cylindrique

Nous présentons ici le séchage d'un tube de section cylindrique rempli d'eau et ouvert à une extrémité. Après l'évaporation d'une partie de l'eau, le tube est divisé en une zone sèche près de l'entrée du tube et une zone saturée (voir Figure 1.20). Quand le front sec

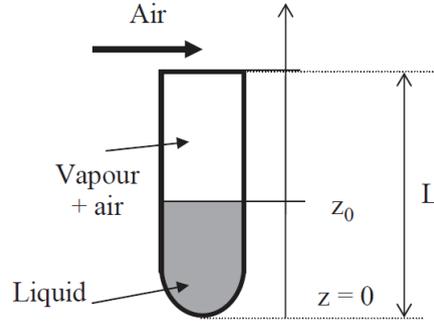


FIGURE 1.20 – Schéma de l'évaporation dans un tube de section circulaire [5].

est loin de la surface par rapport au diamètre du tube, nous pouvons négliger la courbure du menisque de l'ordre du diamètre du tube. Avec les notations de la figure 1.20, la masse d'eau $m = \rho_0 S_0 z_0$ où S_0 est l'aire de la section du tube. L'eau est peu volatile, ainsi la densité de l'air varie peu et le gradient de concentration en N_2 et O_2 est négligeable. La dispersion de la vapeur d'eau dans la zone sèche est le mécanisme dominant de transport de l'eau vers l'air extérieur [5] ; d'après la section 1.1.1 : $\frac{dm}{dt} = \frac{S_0 D (n_{vap} - n_0)}{L - z_0 + \delta}$. Nous en déduisons l'équation différentielle suivante :

$$(L - z_0 + \delta) \frac{dz_0 * (\rho_0 S_0)}{dt} = S_0 D (n_{vap} - n_0) \quad (1.30)$$

et la cinétique de séchage correspondante :

$$L - z_0 = \sqrt{\frac{2D(n_{vap} - n_0)}{\rho_0} t + \delta^2} - \delta \quad (1.31)$$

$$m = \rho_0 S_0 \left(L - \sqrt{\frac{2D(n_{vap} - n_0)}{\rho_0} t + \delta^2} + \delta \right)$$

Le taux de séchage diminue donc constamment avec le temps. Lorsque la longueur de diffusion initiale δ devient négligeable devant la progression du front sec $L - z_0$, $L - z_0 \propto \sqrt{t}$ et $\frac{dm}{dt} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$. Remarquons que cette cinétique correspond au séchage sans aucun écoulement d'eau liquide : l'eau s'évapore "couche par couche".

1.3.2.2 Tube à section polygonale

La modification de la forme du tube la plus simple est la section carrée, la cinétique de séchage est très différente de celle du tube cylindrique du fait de la répartition de l'eau à l'équilibre. En négligeant les effets gravitaires, la pression est uniforme dans le fluide. En outre la différence de pression est fixée par la courbure selon la relation de Laplace (équation 1.9). Ainsi la courbure est constante sur l'ensemble de l'interface eau/air. La solution d'équilibre comporte un ménisque principal, comme pour le tube cylindrique, mais

1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur

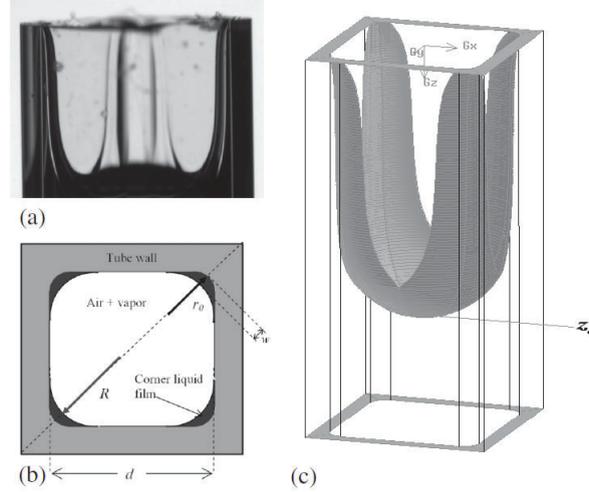


FIGURE 1.21 – (a) Photographie d'un tube de section carrée avec films liquide dans les coins. (b) Schéma de la section du tube. (c) Simulation numérique de la forme de l'interface air/liquide. [7]

surtout des films d'eau dans les 4 coins de la section du tube qui s'étendent du ménisque principal à la surface libre (voir Figure 1.21). Quand l'angle de contact est nul, la courbure est $3.77/d$ où d est le côté du tube. L'épaisseur des films est alors $w_{max} = (\sqrt{2}-1)(\frac{d}{3.77}-r_0)$ avec r_0 le rayon du coin, qui n'est jamais parfaitement carré. Il est important de tenir compte de ce rayon minimum dans le rééquilibrage capillaire car il borne la courbure et donc la dépression capillaire à l'origine de l'écoulement. En effet comme pour les milieux poreux 3D, l'air dans le tube est saturé en vapeur d'eau ainsi l'eau s'évapore à la surface libre; de plus l'écoulement est rendu possible par les forces capillaires. Dans le cas du tube, la pression capillaire est aisément identifiable par la courbure de l'interface. La courbure du ménisque principale est peu affectée et reste égale à $3.77/d$, correspondant à une pression de l'eau de $\frac{3.77\gamma}{d} + \rho_0 g L$. Au niveau de la surface libre, la courbure maximale est de l'ordre de $1/r_0$. La difficulté apparaît dans la détermination de la dissipation visqueuse car l'épaisseur du film dépend fortement de la courbure de l'interface qui n'est pas constante sur la hauteur. A l'aide de simulation numérique de l'écoulement, il est possible de déterminer une perméabilité équivalente du même système [5, 7].

De façon similaire au milieu poreux, quand le taux de séchage ne peut plus être équilibré par l'écoulement capillaire, les films se détachent de la surface libre et nous pouvons définir 3 régions dans le tube (voir figure 1.22).

Ainsi, un tube de section carrée a les mêmes régimes de séchage qu'un milieu poreux à la porosité 3D complexe. Le suivi de la position du ménisque principal indique la cinétique de séchage. Pendant une première phase, le ménisque avance à vitesse constante, jusqu'au détachement des films d'eau de la surface libre. Alors, son évolution, plus lente, est comparable à celle décrite pour les tubes cylindriques, proportionnelle à \sqrt{t} (voir Figure 1.23).

Lorsque les films s'étendent jusqu'à la surface libre, l'évaporation est principalement au niveau de l'entrée du tube. Cependant cette surface n'est pas saturée en vapeur d'eau,

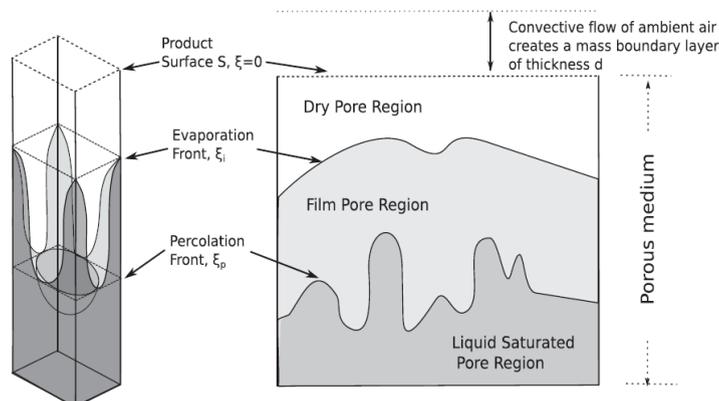


FIGURE 1.22 – Comparaison entre le séchage d’un tube capillaire de section rectangulaire et un milieu poreux 3D. Les pores se répartissent de façon similaire en 3 régions : complètement secs, partiellement saturés avec des films liquides et complètement saturés. [55]

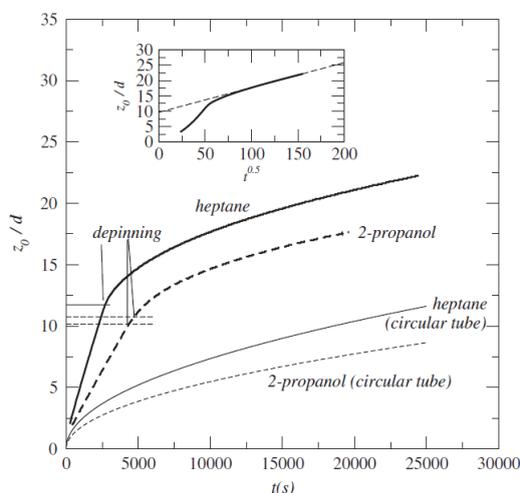


FIGURE 1.23 – Evolution de la position du ménisque principale divisé par le diamètre du tube en fonction du temps. Les lignes épaisses correspondent à des tubes de section carrée, les lignes fines à des sections circulaires. L’insert montre cette évolution en fonction de \sqrt{t} pour le tube carré avec l’heptane. [7]

car les films occupent seulement une petite partie de la section d^2 . Ainsi le taux de séchage diminue avec l’épaisseur des films w (noté y dans la figure 1.24). L’effet est d’autant plus marqué que la longueur de diffusion extérieure δ est faible, limitant l’homogénéisation de la saturation en vapeur d’eau entre la surface libre et l’air extérieur (voir Figure 1.24).

Des simulations sur l’impact de microstructures plus complexes mettent en avant l’importance de l’angle de contact θ . Par exemple, pour un tube de section carrée, les films d’eau sont possibles géométriquement uniquement si $\theta < 45^\circ$, mais la contrainte est plus forte pour un hexagone régulier $\theta < 30^\circ$. Quand θ est trop grand, il n’y a pas de film et l’évolution est proche de celle du tube cylindrique. Dans la gamme admissible, l’angle de contact modifie l’épaisseur des films, ce qui influe sur la dissipation visqueuse et donc le

1.3 Séchage des milieux poreux saturés d'un liquide pur

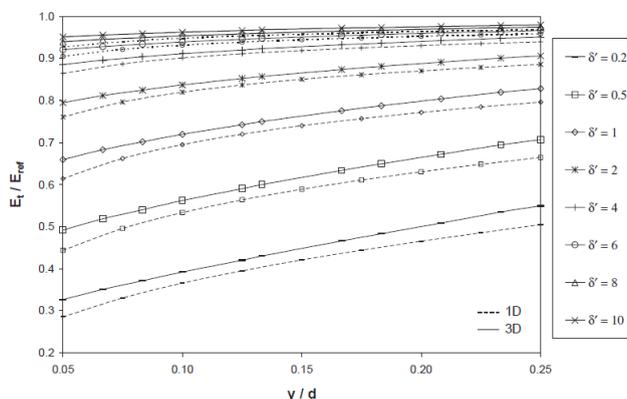


FIGURE 1.24 – Evolution du taux de séchage, normalisé par le taux de séchage maximal fixé par la longueur de diffusion δ , en fonction de l'épaisseur des films y constant sur toute la longueur, normalisée par le côté du tube de section carrée d . Les lignes solides sont des simulations 3D de la géométrie, et les lignes pointillées sont basées sur un modèle 1D considérant la saturation en vapeur d'eau uniforme dans la section. [5]

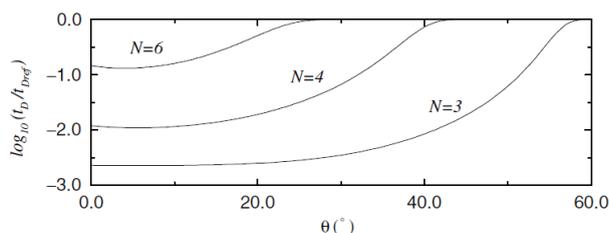


FIGURE 1.25 – Evolution du temps de séchage, normalisé par le temps de séchage pour une section circulaire, en fonction de l'angle de contact θ pour des tubes à section de triangulaire ($N = 3$), carré ($N = 4$) et hexagonale ($N = 6$). La longueur du tube est de 0.4 m et le cercle inscrit dans la section est constant pour les 3 géométries à $5 \mu\text{m}$. [41]

détachement des films. En outre, l'épaisseur des films influence le taux de séchage dès le régime à vitesse constante. Finalement, le temps de séchage d'un tube varie sur plusieurs ordres de grandeur avec l'angle de contact. Pour les surfaces raisonnablement hydrophiles et la section carrée, le temps de séchage évolue peu pour $\theta < 10^\circ$ (voir Figure 1.25).

Malgré leur simplicité apparente, les tubes capillaires permettent de mettre en relation de façon précise la grande variété de cinétiques de séchage et des paramètres du système (section, angle de contact, couche limite). Les milieux poreux 3D ajoutent à cela une connectivité plus grande des pores et une distribution aléatoire des tailles de pore qui ne sont pas nécessairement les éléments influençant le séchage. Ainsi, il sera utile d'utiliser ces milieux poreux modèles (tubes) pour comprendre et observer facilement les mécanismes de séchage de nos systèmes.

1.4 Phénomène de transport lors du séchage

1.4.1 Ions dissous

L'eau est rarement pure dans les matériaux de construction, des sels présents dans la matrice solide se dissolvent ou s'infiltrent depuis l'environnement extérieur. L'évaporation de l'eau dans les milieux poreux conduit à une augmentation de la concentration des sels dissous. Lorsque la concentration atteint localement la limite de solubilité du sel, les ions cristallisent. La sursaturation dans les très petits pores et ses effets sur la pression de cristallisation sont hors des considérations de cette thèse [11]. La cristallisation en surface (efflorescence) altère l'esthétique mais la cristallisation dans les pores (subflorescence) peut conduire à la destruction du matériau. Dans cette section, nous considérons principalement le cas des ions de chlorure de sodium (NaCl).

La localisation de la cristallisation dépend essentiellement de la vitesse de séchage. Remarquons d'abord que l'eau salée s'évapore moins vite que l'eau pure car sa pression de vapeur saturante varie avec la concentration en sel et peut être jusqu'à 30% plus faible [36]. Le phénomène de rééquilibrage décrit dans la section précédente se produit de façon similaire avec une solution de sel : la surface est approvisionnée en eau à une vitesse moyenne V_e pendant la période de séchage à taux constant. Les ions dissous sont donc advectés par l'écoulement conduisant à une augmentation de la concentration près de la surface. Cependant la diffusion tend à homogénéiser la répartition des ions (voir section 1.1.4). Rappelons que la vitesse de diffusion $V_d = \frac{D}{L}$ permet de définir le nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{V_e}{V_d} \quad (1.32)$$

Quand $Pe \gg 1$, les ions suivent l'écoulement, la concentration connaît un pic au niveau de la surface et la cristallisation a lieu à la surface. Inversement, si $Pe \ll 1$, la concentration des ions est uniforme dans l'échantillon et la cristallisation sera homogène suivant la hauteur. Cependant la vitesse de l'écoulement dû aux équilibres capillaires n'est pas constante mais varie linéairement sur la hauteur (voir équation 1.21). La vitesse $V_e(z)$ tend vers 0 en bas de l'échantillon et localement la concentration en ions sera uniforme.

Pour le chlorure de sodium, $D_{\text{ions}} \sim 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$, dans l'exemple de la figure 1.26, $L = 45 \text{ mm}$, ainsi $V_d = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Le taux de séchage initial établit $Pe \simeq 3$ et nous observons un pic de concentration proche de la surface de l'ordre de $\lambda \simeq 15 \text{ mm}$. De plus, la baisse globale de la quantité de sel dissous est attribuée à la cristallisation à la surface où la concentration tend vers la saturation en sel. Ensuite le taux de séchage diminue, $Pe \sim 0.7$ après 2 jours, nous observons que la concentration augmente dès lors uniformément jusqu'à saturer la phase liquide. Pendant cette phase, la quantité globale de sel dissout est d'abord constante ; et une fois la concentration maximale atteinte, elle diminue à nouveau par cristallisation dans tout l'échantillon.

Le séchage rapide permet la cristallisation à la surface, mais la formation de cristaux a un impact sur la cinétique de séchage. La figure 1.27 illustre ce phénomène étonnant. Pour des conditions extérieures fixées en soufflant de l'air sec (humidité relative de 0%), le taux de séchage diminue constamment, le temps de séchage complet de l'échantillon

1.4 Phénomène de transport lors du séchage

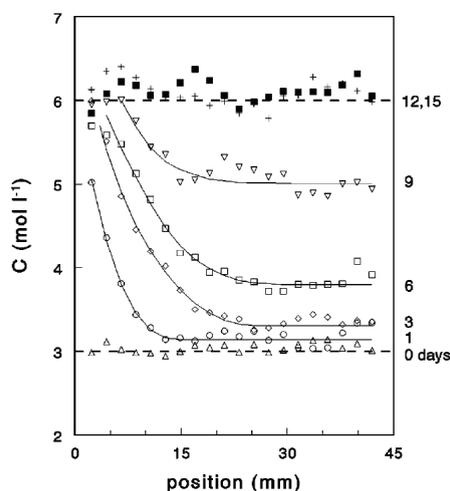


FIGURE 1.26 – Concentration en sel dissous (NaCl) mesurée par IRM au cours du séchage d'une brique de terre cuite de 45 mm de long. La surface de séchage est à 0 mm. [38]

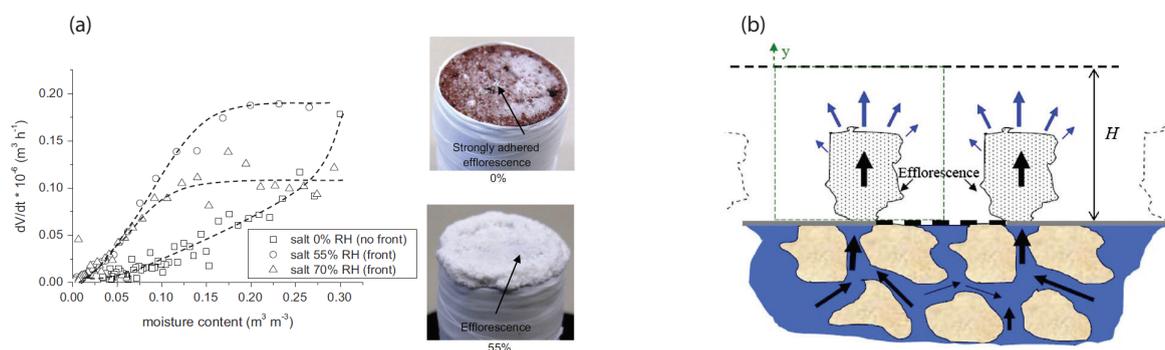


FIGURE 1.27 – (a) Taux de séchage en fonction de la quantité d'eau pour des briques (porosité ~ 0.32 , tailles des pores $\sim 1 - 10 \mu m$) initialement saturées en eau salée (concentration en NaCl de 3 mol/L). L'air soufflé sur la surface libre a une humidité relative de 0% (carrés), 55% (cercles) ou 70% (triangles) [23]. (b) Schéma des structures d'efflorescence poreuse. Les flèches noires indiquent les écoulements par pompage capillaire. L'évaporation se fait préférentiellement en haut des cristaux de sel plutôt qu'à la surface du milieu poreux [30].

est plus long que lorsque l'air soufflé est humide (humidité relative de 45%). Ce paradoxe s'explique par la structure des cristaux. Les cristaux formés rapidement établissent une croûte bouchant les pores de la surface et limitant les transferts hydriques et la diffusion de la vapeur d'eau ; alors qu'à faible vitesse, les cristaux formés sont poreux et contribuent au pompage capillaire [47]. L'eau s'évapore en haut des cristaux diminuant la longueur de diffusion δ (noté H dans la figure 1.27.b).

Pour $Pe \gg 1$, la concentration en sel augmente uniquement près des positions d'évaporation. Près de la surface les petits pores exercent le plus de dépressions capillaires et donc de pompage de liquide, alors que l'eau s'évaporant des grands pores n'est pas remplacée. Ainsi, à une distance donnée de la surface, la concentration en sel augmente dans les petits pores et n'est pas uniforme dans la porosité (voir Figure 1.28).

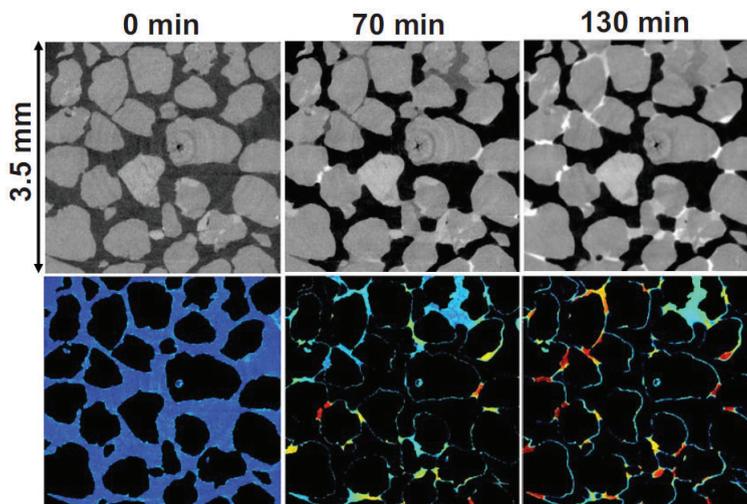


FIGURE 1.28 – Image de la distribution des phases près de la surface d’un empilement de sable (porosité ~ 0.38 , taille des grains ~ 0.6 mm). Sur la ligne supérieure, le noir correspond à l’air, le gris clair au solide, le gris foncé au liquide. Sur la ligne inférieure, le noir correspond à l’air et au solide. Les couleurs indiquent les différentes concentrations en sel (iodure de calcium initialement à 4% en masse). [49]

Les écoulements dûs au séchage transportent les ions dissous qui cristallisent, or les cristaux de sel modifient le taux de séchage en changeant localement la structure du milieu poreux. La phase liquide des milieux poreux est constituée d’ions dissous mais également de particules en suspension. Dans la section suivante nous abordons la question du séchage de suspensions de particules.

1.4.2 Suspensions de particules

Les particules sont plus denses que l’eau, il y a un équilibre entre la sédimentation et la diffusion due au mouvement brownien comme nous l’avons vu à la section 1.1.4. Ainsi d’après l’équation 1.17 et pour $\Delta\rho = 1.5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ correspondant à la densité de la silice, $L = 1$ cm et $T = 298$ K, la sédimentation est négligeable à l’équilibre pour $a < a_0 \simeq 28$ nm. Lorsque la différence de densité $\Delta\rho$ est plus faible ou la taille caractéristique L est plus faible, a_0 est plus grand. Lors du séchage la vitesse de sédimentation est généralement plus faible que la vitesse d’écoulement due au séchage.

Le phénomène physique le plus marquant concernant le séchage de suspensions de particules est l’effet tache de café (voir Figure 1.29). Le café est constitué de différentes particules (certaines non rigides) en suspension dans l’eau. Lorsqu’une goutte de café a séché sur une surface plane, nous observons que la répartition du solide restant n’est pas uniforme, les particules se sont principalement concentrées à la périphérie de la goutte initiale; ce qui s’explique par trois phénomènes. L’évaporation d’une goutte d’eau se fait essentiellement dans la région proche de la ligne de contact triple (entre solide, liquide et gaz). En outre, la ligne de contact reste fixe pendant le séchage. Enfin, les particules sont advectées par l’écoulement d’eau vers la périphérie et s’y accumule (alors que l’eau

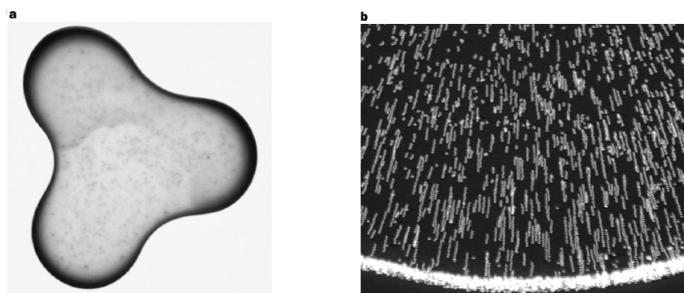


FIGURE 1.29 – (a) Image d'une tache de café d'environ 2 cm contenant 1% en masse de solide. (b) Goutte de 2 mm de diamètre d'une suspension de microsphères de polystyrène à une fraction volumique de 0.1% déposée sur un lame de verre. Plusieurs images sont superposées pour mettre en évidence le mouvement des particules. [12]

s'évapore). Ainsi à la fin du séchage, les particules de café forment un anneau autour de la tache.

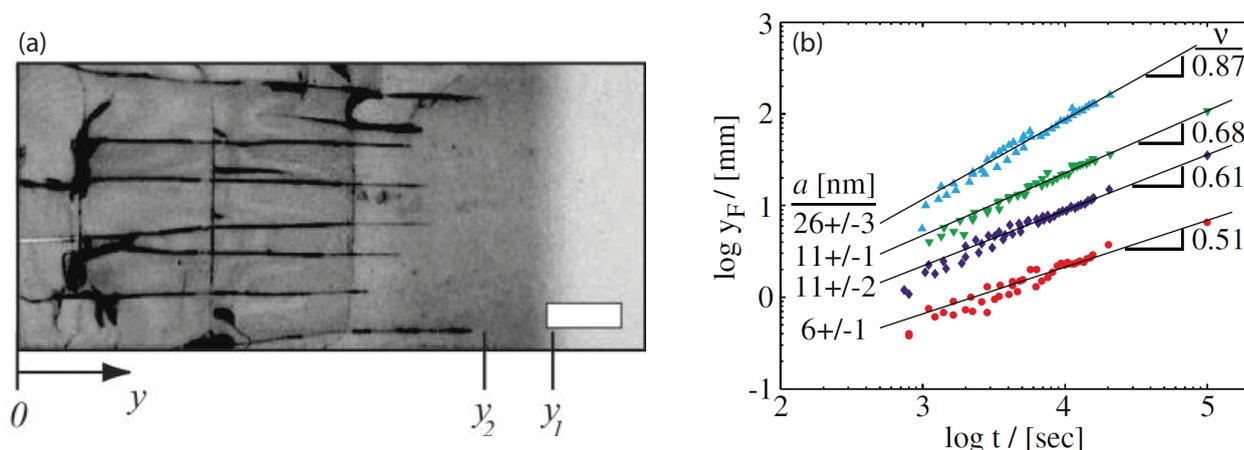


FIGURE 1.30 – (a) Image d'une suspension aqueuse de nanoparticules de silice (de rayon $a = 22$ nm) initialement à une fraction volumique de 20% dans un tube en verre (de section $100 \times 2000 \mu\text{m}^2$). y_1 est le front de compaction et y_2 le front de fissuration. La barre d'échelle est de $500 \mu\text{m}$ [15]. (b) Position du front de compaction y_F (correspondant à y_1 pour la figure (a)) pour des particules de différents rayons de 6 à 26 nanomètres. Les courbes sont décalées verticalement par souci de clarté. Les pentes et les valeurs de ν correspondent à un fit $y_F \propto t^\nu$ [14].

Comme pour l'étude du transport des ions, nous pouvons considérer le nombre de Péclet comparant la diffusion et l'advection. Pour des particules de rayon $a = 11$ nm, d'après l'équation 1.13 : $D_{\text{part}} \simeq 2 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-2}$ est très petit devant $D_{\text{ions}} \sim 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$. La diffusion est souvent négligeable au cours du séchage. Les particules, de façon plus nette que les ions, sont advectées par l'écoulement de la phase liquide. Nous considérons que les particules sont intègres et ne se dissolvent pas dans l'eau. Ainsi lorsque la fraction volumique ψ augmente, les particules se compactent à une fraction maximale $\psi_m \sim 50 - 70\%$.

Dans le cas de l'expérience de la figure 1.30, un tube de section rectangulaire, où l'en-

trée d'air se fait par le fond, contient une suspension de particules de silice. Le liquide s'écoule vers la surface libre et un front de compaction y_F de particules progresse vers le fond de l'échantillon. Remarquons que la zone compactée fissure partiellement. La formation de la zone compactée réduit le taux de séchage, ce qui est mis en évidence par la croissance de plus en plus lente de la zone compactée, conséquence de l'écoulement de fluide plus lent. Ainsi quand la zone compactée est grande, le transfert hydrique y est plus difficile, car les particules forment un milieu poreux dont la taille des pores r , de l'ordre de la taille des particules a , est nanométrique. D'après l'équation 1.29, la vitesse maximale d'écoulement sous dépression capillaire V_{cap} est proportionnelle à r/y_F . Ainsi quand $V_{cap} \gg V_e, y_F \sim t$ puis quand $V_{cap} \ll V_e, y_F \propto \sqrt{t}$. La gamme des temps d'observation étant limitée pour chaque expérience, nous avons $y_F \propto t^\nu$ avec ν variant de 0.5 à 1 quand la taille des particules augmente.

Le séchage des particules met en évidence le couplage entre la composition du fluide et le séchage : les particules forment une zone compactée où le transport liquide est moins favorable ce qui diminue le taux de séchage.

1.5 Séchage de pâtes

Les particules et l'eau peuvent former une phase au comportement plus complexe qu'une suspension, considérée jusqu'à maintenant comme un fluide newtonien. Lorsque les interactions entre les particules peuvent résister à des efforts, la phase liquide est une pâte, à la limite entre liquide et solide. Sous faible contrainte, le mélange a une réponse élastique, mais s'écoule lors d'un fort cisaillement. Le séchage de pâtes est principalement étudié autour de la problématique de la fissuration et peu en lien avec la cinétique de séchage. Le séchage de ces solides intervient à deux niveaux dans cette thèse, le matériau peut être initialement une pâte ou l'évaporation de l'eau concentrant les particules conduit à la formation d'un solide au cours du séchage. Nous présentons d'abord les régimes de séchage des gels déformables seuls, puis de pâtes saturant un milieu poreux.

1.5.1 Séchage de gels déformables

Un hydrogel est un réseau de polymères formant une structure solide saturée en eau. Le milieu est hydrophile et la taille des mailles du réseau est de l'ordre du nanomètre ce qui induit des contraintes capillaires élevées ainsi que de très faibles perméabilités.

Les phases de séchage d'un hydrogel sont proches de celles d'un milieu poreux non déformable tel que présenté à la section 1.3, avec un séchage à vitesse constante puis une diminution du taux de séchage. Initialement, l'eau s'évapore à la surface libre avec une vitesse V_e . L'air n'entre pas dans les pores, mais le réseau se contracte à un taux de déformation moyen $S_0 V_e \sim \dot{\varepsilon}$ pour maintenir l'hydrogel saturé en eau. La contraction due à la dépression capillaire rigidifie le matériau jusqu'à ne plus pouvoir se déformer d'avantage. Alors l'air entre dans les pores, et la diffusion de la vapeur d'eau entraîne une baisse du taux de séchage (voir Figure 1.31) [45].

Pendant la phase à taux de séchage constant, l'eau s'évapore à la surface libre et les pores de la surface se contractent en premier alors que l'hydrogel loin de la surface est dans son état sans contrainte. Remarquons que la contraction locale du réseau ε est liée à la dépression de l'eau δp par un module élastique E : $\delta p = E\varepsilon$. En considérant que l'écoulement d'eau vers la surface s'écrit avec une perméabilité k :

$$\frac{\delta p}{L} = \frac{\mu V_e}{k} \quad (1.33)$$

le gel s'équilibre sur une longueur caractéristique similaire à celle observée dans le phénomène de consolidation des sols [11] :

$$\lambda = \frac{kE}{\mu V_e} \quad (1.34)$$

Pour $\lambda \gg L$, l'échantillon se contracte uniformément. Lorsque le milieu est peu perméable et le séchage rapide $\lambda < L$, la contraction est significativement plus importante à la surface libre. Dans le cas du gel de la figure 1.32, la contraction plus importante au niveau de la surface provoque la courbure de l'échantillon.

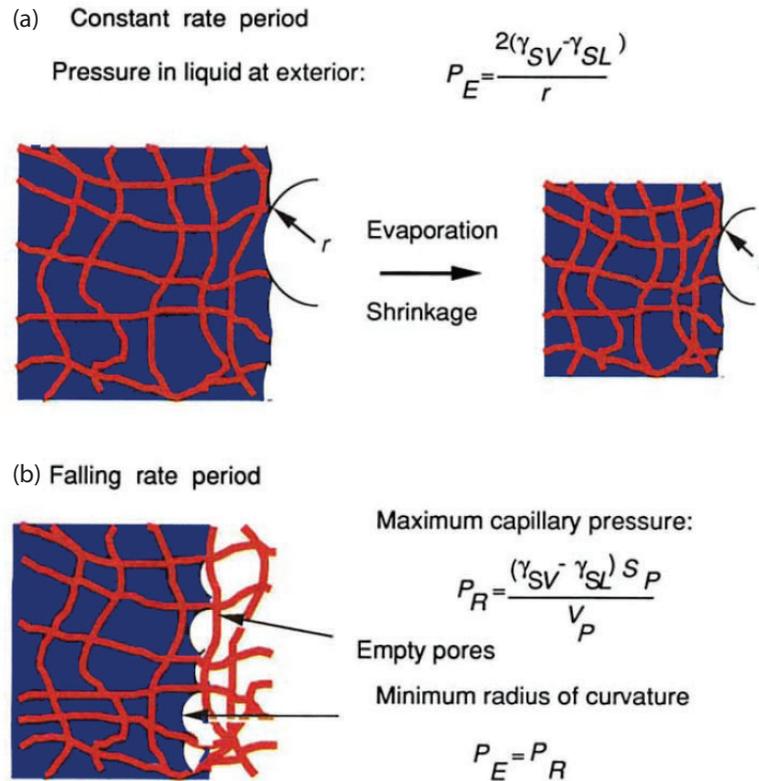


FIGURE 1.31 – Schéma illustrant la répartition de l'eau dans un hydrogel, le réseau de polymères en rouge est hydrophile. (a) Le gel reste saturé en eau, la perte d'eau est entièrement compensé par une contraction du matériau en dépression. Le rayon des ménisques r est plus grand que la taille de maille du réseau. (b) L'air pénètre le gel et le rayon des ménisques égale la taille des pores V_P/S_P . [45]

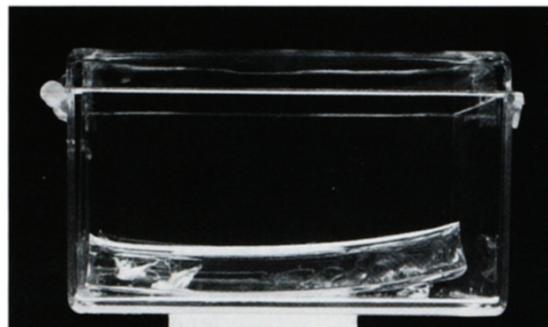


FIGURE 1.32 – Gel de silice au cours du séchage par la face supérieure. La pression n'est pas uniforme dans l'échantillon, car la perméabilité est faible, conduisant à une plus forte contraction au niveau de la surface libre et à la courbure de l'échantillon. [44]

1.5.2 Séchage des pâtes en milieux poreux

Nous présentons ici l'influence des pâtes sur le séchage des milieux poreux [18]. Pour trois pâtes de la figure 1.33, aux caractéristiques macroscopiques comparables (même seuil

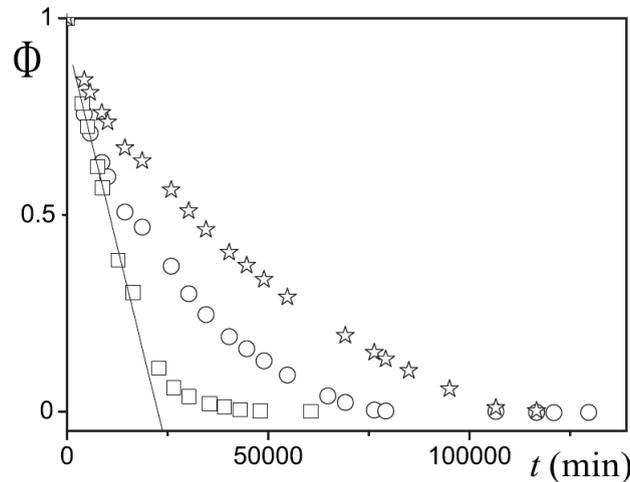


FIGURE 1.33 – Saturation en eau au cours du temps dans des empilements de billes de verre (diamètre moyen de $300 \mu\text{m}$) avec les pâtes interstitielles suivantes : kaolin (carré), bentonite (cercles) et gel de carbopol (étoiles). [18]

d'écoulement $\tau \sim 50\text{Pa}$), il est étonnant d'obtenir des cinétiques de séchage si différentes. Dans un milieu poreux saturé en pâte de kaolin (argile), la période de séchage à taux constant permet l'évaporation rapide de la grande majorité de l'eau, alors que pour la bentonite (argile) ou le gel de carbopol (pelottes de polymères), le séchage est plus lent et le taux de séchage décroît avec le temps.

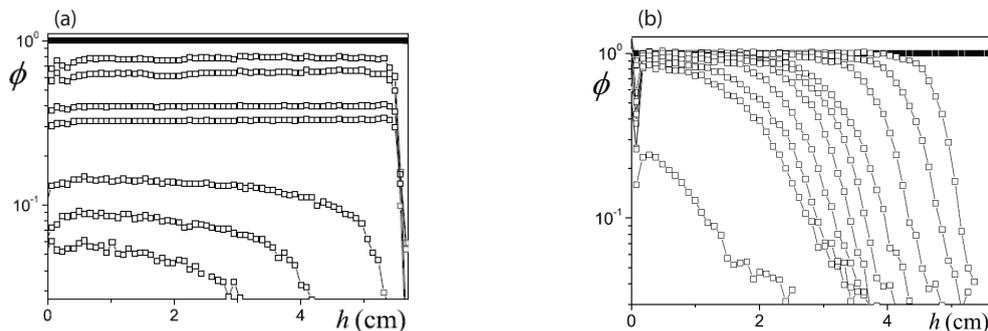


FIGURE 1.34 – Profil de saturation en eau mesuré par IRM au cours du temps dans des empilements de billes de verre (diamètre moyen de $300 \mu\text{m}$) avec les pâtes interstitielles suivantes : kaolin (a), après 0, 2.5, 5, 8.5, 11, 15, 18 et 20 jours de séchage et gel de carbopol (b), après 0, 3, 6, 10, 18, 21, 24, 28, 31, 34, 38 et 66 jours de séchage [18].

Pour comprendre ces différences de séchage, la distribution d'eau au cours du temps a été observée. La répartition est uniforme dans le cas du kaolin (voir Figure 1.34.a) jusqu'à une saturation résiduelle de 15%. Les rééquilibres capillaires sont dominants et permettent à l'eau de s'écouler jusqu'à la surface. Mais les particules ne se concentrent pas près de la surface libre de l'échantillon, elles ne sont donc pas advectées par l'écoulement. Le déplacement de l'eau n'est donc pas celui de la pâte dans son ensemble. Pour le gel

de carbopol, la distribution d'eau répond aux phénomènes physiques opposés. Un front sec progresse dès le début du séchage. A un instant donné, la région proche de la surface est totalement sèche alors que la partie en profondeur a une teneur en eau très proche de la saturation totale de la porosité. Dans ce cas, le rééquilibrage capillaire est négligeable ; alors que la structure du milieu poreux est identique. L'absence d'écoulement global des pâtes peut se comprendre, car il faut une contrainte minimale τ pour mettre en mouvement le fluide. D'après l'équation 1.29, la contrainte τ_{cap} appliquée par la dépression capillaire est de l'ordre de :

$$\tau_{cap} = \frac{k}{r} \frac{dp}{dx} = \frac{2F(\omega)G(\phi)\gamma}{L} \quad (1.35)$$

τ_{cap} ne dépend pas de la taille des pores. Initialement $G(\phi) = 1$ et $F(\omega \simeq 0.4) \simeq 4 \cdot 10^{-3}$, soit $\tau_{cap} = 10^{-2}$ Pascal. $\tau \gg \tau_{cap}$ et la pâte ne s'écoule pas sur la hauteur de l'échantillon. Notons qu'il est très difficile d'obtenir des fluides à seuil inférieur à 0.1 Pascal, il n'est donc pas envisageable de faire écouler des fluides à seuil par dépression capillaire dans un échantillon centimétrique. Cependant dans certains cas, l'eau s'écoule dans le réseau formé par la pâte elle-même. La nature des particules joue donc ici un rôle clé dans la cinétique de séchage.

1.6 Objectif de thèse

Le séchage d'un liquide pur saturant un milieu poreux fait intervenir des écoulements vers la surface libre déterminants dans la cinétique de séchage. Au delà des fluides purs, la composition du fluide et la constitution locale des pores évoluent lorsque le solvant s'évapore. Ces études suggèrent que la composition du fluide et la cinétique de séchage des milieux poreux sont couplées.

Les bétons et mortiers frais peuvent être considéré comme des empilements de grosses particules de gravier et de sable qui forment un réseau poreux saturé d'une phase liquide composée des grains de ciment, des cendres volantes, des particules de silice, d'additifs chimiques dans l'eau. Les particules de la phase liquide sont petites ou bloquées par leurs interactions, ce qui empêche leur sédimentation. Un raisonnement similaire permet de considérer un sol idéal comme constitué de grosses particules (gravier et sable) dissociables de particules plus petites (argiles, polluants, matière organique) mélangées à l'eau. Ces matériaux peuvent ainsi être décrit en deux phases : un squelette solide et un fluide interstitiel.

L'intérêt pour les matériaux réels motive ces recherches, néanmoins ils ne seront pas directement utilisés dans nos expériences. En effet, il est difficile d'avoir des paramètres physiques clairs pour comprendre les phénomènes. Les pores ont rarement une taille caractéristique bien définie ou une distribution mono-modale. La porosité totale et la quantité d'eau liquide évolue avec l'avancement des réactions chimiques. La composition du réseau poreux n'est pas homogène, rendant l'état de surface et la mouillabilité à l'eau variable.

Pour nous affranchir de cette complexité inhérente aux matériaux réels, nous utilisons des matériaux plus simples ou "modèles" en conservant la séparation du solide entre la structure et les éléments en suspension dans l'eau.

Dans ce chapitre, nous avons vu que le séchage d'un liquide pur saturant un milieu poreux pouvait être bien expliqué à partir des propriétés du fluide. Principalement, la cinétique de séchage s'explique par le maintien d'un écoulement suffisant pour approvisionner la surface en eau liquide. Lorsque cela n'est plus possible, un front sec progresse et le taux de séchage diminue. Cependant il apparaît également que lorsque des ions sont dissous dans l'eau, la cinétique de séchage se complique et est couplée à l'augmentation hétérogène de la concentration, en particulier du fait de la formation de dépôt à la surface libre. Dans cette thèse, nous cherchons à établir l'influence des particules sur la cinétique de séchage des milieux poreux.

Il n'existe à notre connaissance pas d'étude prenant en compte l'impact du déplacement des particules et des structures éventuellement créées sur le taux de séchage dans un milieu poreux 3D.

Nous utilisons des milieux poreux modèles, qui ne sont issus ni des applications industrielles ni directement présents dans la nature, cependant ils permettent de comprendre les phénomènes physiques de manière générale. Nous observons ainsi les phénomènes de séchage sans interférence avec des réactions chimiques ou des interactions de différentes

origines entre les particules de tailles et de formes variées.

Dans ces travaux, la séparation d'échelle est très nette entre les tailles caractéristiques de la matrice poreuse et des particules du liquide interstitiel. Nos matériaux auront ainsi trois tailles caractéristiques séparées par des ordres de grandeur : la taille de l'échantillon ($\sim 1\text{ cm}$), celle des pores du réseau poreux ($\sim 100\mu\text{m}$) et celle des particules en suspension dans le solvant ($< 1\mu\text{m}$).

Nous avons vu que les particules séchant dans des tubes sont transportées vers la surface libre où elles se compactent. Nous utiliserons ces observations pour comprendre le séchage de suspensions de particules dans les milieux poreux. En outre, la compaction ayant un rôle important dans le séchage des suspensions, nous étudierons également le séchage de suspensions de particules déformables qui peuvent se compresser et donc réduire la région de compaction par rapport à des particules rigides.

Le réseau poreux est un empilement granulaire de billes de verre $\sim 200\mu\text{m}$ et très perméable. Cependant ces matériaux présentent encore des difficultés d'observation. En effet, les indices de réfraction de la lumière entre les phases solide, liquide et gazeuse sont différents, l'échantillon est donc opaque. Cela nous conduit à utiliser des moyens d'imagerie performants (Imagerie par Résonance Magnétique et rayon X).

Pour une observation plus directe, dynamique et une visualisation des interfaces, nous avons choisi de simplifier d'avantage les systèmes étudiés. Nous utilisons des tubes comme milieux modèles. La connectivité 3D du réseau poreux est très différente d'un milieu 2D, mais ces systèmes sont intéressants par leur simplicité, leur facilité d'observation et la possibilité de modéliser numériquement la géométrie.

La démarche expérimentale consiste à obtenir les distributions en eau et en particules dans l'échantillon (le réseau poreux étant immobile) car en plus de la perte de masse macroscopique il est essentiel d'avoir des informations locales pour comprendre les mécanismes à l'œuvre.

Dans le chapitre 2, nous détaillerons les milieux poreux utilisés des matériaux simplifiés 3D aux tubes capillaires ainsi que les différentes suspensions (particules rigides ou molles). Nous présenterons également les procédures expérimentales développées pour tenter d'obtenir la localisation de l'eau et des particules dans les échantillons. Nous détaillerons particulièrement les séquences IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) développées.

Dans le chapitre 3, nous présenterons le séchage des suspensions de particules dans des milieux poreux 3D simplifiés (empilements granulaires). La compaction des particules près de la surface libre est couplée avec le séchage. Nous montrerons également comment les caractéristiques d'agrégation des particules influencent la cinétique de séchage.

Dans le chapitre 4, nous nous intéresserons au séchage dans des tubes que nous pouvons imager précisément. Dans le cadre du séchage d'un liquide pur nous mettrons tout d'abord en évidence une situation originale de la baisse abrupte du taux de séchage sans entrée d'un front sec puis nous étudierons le transport des particules rigides et l'agrégation des particules molles.

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

Sommaire

2.1	Matériaux utilisés	38
2.1.1	Suspensions de particules non déformables	38
2.1.1.1	Particules rigides	38
2.1.1.2	Caractérisation des suspensions	38
2.1.2	Suspensions de particules molles	43
2.1.2.1	Particules molles	43
2.1.2.2	Caractérisation des suspensions	47
2.2	Installations expérimentales	50
2.2.1	Expériences de séchage d'un milieu poreux	50
2.2.1.1	Contrôle des conditions de séchage	50
2.2.1.2	Séchage de milieux poreux 3D dans l'IRM	51
2.2.1.3	Tube capillaire avec billes de verre	52
2.2.2	Expériences de séchage en milieux poreux modèles	53
2.2.2.1	Tube capillaire	53
2.2.2.2	Imagerie et mesure de masse	54
2.2.2.3	Microscope confocal	55
2.3	Séquences IRM	56
2.3.1	Signal RMN des protons	56
2.3.1.1	Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire	56
2.3.1.2	Mesure de la teneur en eau globale	57
2.3.2	Mesure du profil de saturation	57
2.3.2.1	Echo de spin	57
2.3.2.2	Imagerie 1D	58
2.3.3	Mesure du profil de concentration en particules	60
2.3.3.1	Temps de relaxation et fraction volumique en particules	60
2.3.3.2	Profil de temps de relaxation	65
2.4	Imagerie par Synchrotron X	69

Dans ce chapitre, nous détaillerons les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises en place pendant cette thèse. D’abord nous présenterons les matériaux testés. Nous décrirons leur mode de préparation, leurs structures ainsi que leur comportement macroscopique. Nous détaillerons ensuite les différentes installations expérimentales. Finalement, nous décrirons les procédures de mesures et les traitements de données mis au point pour suivre la composition de nos échantillons au cours du séchage.

2.1 Matériaux utilisés

La séparation d’échelle proposée entre la suspension colloïdale et la matrice poreuse (voir section 1.6, p.35) nous amène à utiliser des particules dont la taille est au moins un ordre de grandeur plus petit que la taille des pores des milieux poreux. Nous avons d’abord utilisé des suspensions de particules rigides commerciales puis pour approfondir le rôle des particules, nous avons synthétisé des particules molles.

2.1.1 Suspensions de particules non déformables

Nous utilisons une suspension aqueuse de nanoparticules de silice, commercialisée par Sigma-Aldrich sous le nom Ludox HS-40 (fraction massique de 40% équivalent à une fraction volumique de 20%) et comportant des contre-ions Na^+ . Sa viscosité est d’environ $45 \cdot 10^{-3} Pa.s$. Cette suspension a été utilisée dans de nombreuses recherches sur le séchage de suspensions [14, 37]. De plus la possibilité de modifier les propriétés rhéologiques par ajout de sel (NaCl) [35] nous suggérait que ce matériau offrait la possibilité d’explorer une large gamme de comportement.

2.1.1.1 Particules rigides

Les particules du Ludox ont un diamètre de 20 nanomètres ($a = 10$ nm) et une densité d’environ 2.45. Elles sont monodisperses et relativement sphériques (voir Figure 2.1). Nous considérons ces particules rigides ou non déformables car le module élastique de la silice est de l’ordre de 10^{10} Pa, elles seront donc peu déformées par des contraintes de l’ordre des pressions capillaires $\frac{\gamma}{a} = \frac{70^{-3}}{10^{-9}} \simeq 6 \cdot 10^5 Pa$.

Ces particules sont soumises à l’agitation brownienne qui limite la sédimentation des particules. D’après l’équation 1.16 (page 8), la sédimentation est négligeable pour des particules plus petites que $a_0 \simeq 28$ nm, ce qui est notre cas.

2.1.1.2 Caractérisation des suspensions

Nous souhaitons établir la fraction volumique de particules de la suspension commerciale en vue de la diluer pour obtenir des suspensions à différentes fraction volumiques. Nous mesurons d’abord la fraction massique $\phi_m = \frac{m_{part}}{m_{totale}}$ par séchage à l’étuve à 105°C. Nous obtenons $\phi_m = 0.416$ (la fiche technique indique 0.4). Ensuite nous mesurons la densité de la suspension en la pesant dans une fiole de 500 mL (± 0.16

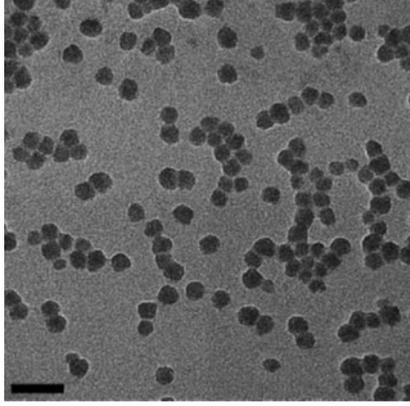


FIGURE 2.1 – Image au microscope électronique par transmission de particules de Ludox HS-30. Echelle noire = 50 nm [2].

mL), nous obtenons $d = 1.293$ kg/L. Cela nous permet d'établir la fraction volumique $\psi_0 = 1 + d(\phi_m - 1) = 24.4\%$. Cette valeur est proche des valeurs de la littérature [14, 21], autour de 21 – 23%. A partir de cette suspension nous calculons la quantité d'eau distillée à ajouter pour obtenir des fractions volumiques de 5 ; 10 ; 15 et 20 %. En outre nous évaporons sous conditions ambiantes pour extraire de l'eau et obtenir des suspensions à 33% de particules.

Les suspensions obtenues sont plus visqueuses que l'eau. En appliquant un taux de cisaillement constant dans une géométrie Couette (entre deux cylindres co-axiaux) nous mesurons la viscosité en fonction de la fraction volumique que nous divisons par la viscosité de l'eau mesurée dans les mêmes conditions expérimentales. La viscosité de la suspension augmente avec la fraction volumique et reste inférieure à 10 fois celle de l'eau jusqu'à $\psi \simeq 20\%$. La viscosité augmente ensuite rapidement à 30 fois la viscosité de l'eau à l'approche de 30% de particules (voir figure 2.2). Au delà, la viscosité diverge, nous mesurons une viscosité relative de l'ordre de 500 à 33%, nous ne mesurons pas de contrainte minimale nécessaire à l'écoulement mais la viscosité n'est pas constante à haut taux de cisaillement, en très bon accord avec les mesures de [21].

Le pH de la suspension initiale est de 9.8 ce qui assure la présence de groupe SO^- à la surface des particules (voir Figure 2.3). La répulsion électrostatique de ces charges surfaciques négatives empêchent les particules de s'agréger et maintient ainsi la suspension stable. L'ajout de sel écrante les charges surfaciques et déstabilise la suspension. Classiquement la théorie DLVO [13, 53] décrit l'interaction entre deux particules comme la somme d'un potentiel attractif et d'un répulsif. L'attraction résulte des interactions de Van der Waals et s'écrit pour deux sphères de rayon a dont les surfaces sont séparées d'une distance d [17, 35] :

$$U_{vdw} = -\frac{A_H}{12} \left[\frac{4}{4d/a + (d/a)^2} + \left(\frac{2}{2 + d/a} \right)^2 + 2 \ln \left(1 - \left[\frac{2}{2 + d/a} \right]^2 \right) \right] \quad (2.1)$$

où A_H est la constante de Hamaker. La répulsion résulte des charges surfaciques et de la déformation de la double couche formée par les contre ions quand deux particules sont

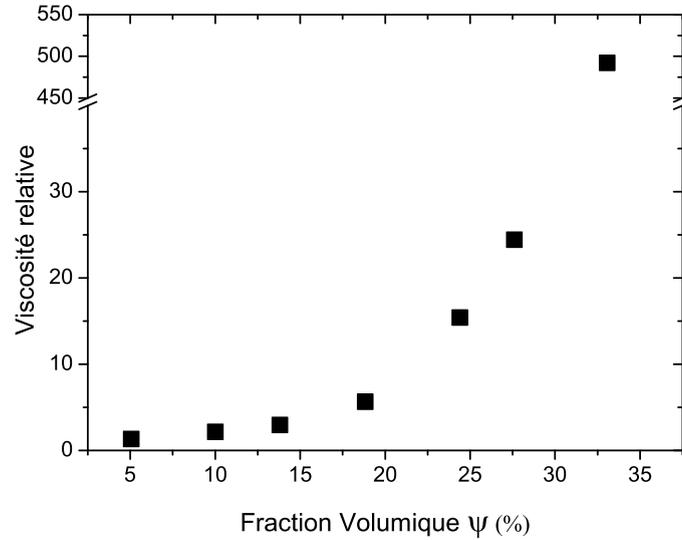


FIGURE 2.2 – Viscosité normalisée par la viscosité de l'eau en fonction de la fraction volumique de particules de Ludox. La viscosité varie brusquement au dessus de 30%.

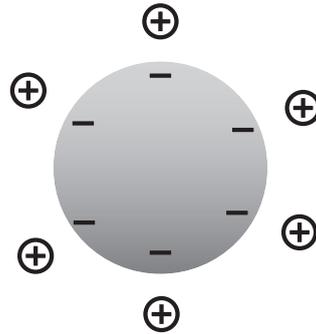


FIGURE 2.3 – Schéma d'une particule de silice chargée négativement, ce qui interdit l'aggrégation des particules. L'électroneutralité est assurée par des contre-ions Na^+ en solution.

proches (voir figure 2.3), la répulsion électrostatique dépend fortement de la concentration en ions de la solution. L'écrantage est caractérisé par la longueur de Debye $\kappa^{-1} = \frac{0.3}{\sqrt{C_{NaCl}}}$ nm, avec C_{NaCl} la concentration en sel NaCl en mol/L. Le potentiel répulsif est :

$$U_e = \frac{4\pi\epsilon a(1 + d/a)\psi^2}{d/a + 2} \ln \left[1 + \frac{1}{1 + d/a} \right] \exp(-\kappa d) \quad (2.2)$$

où ϵ est la permittivité de l'eau et ψ le potentiel électrique à la surface des sphères de Ludox. Nous calculons le potentiel total E pour différentes concentrations en NaCl (voir figure 2.4) :

$$E = U_{vdW} + U_e \quad (2.3)$$

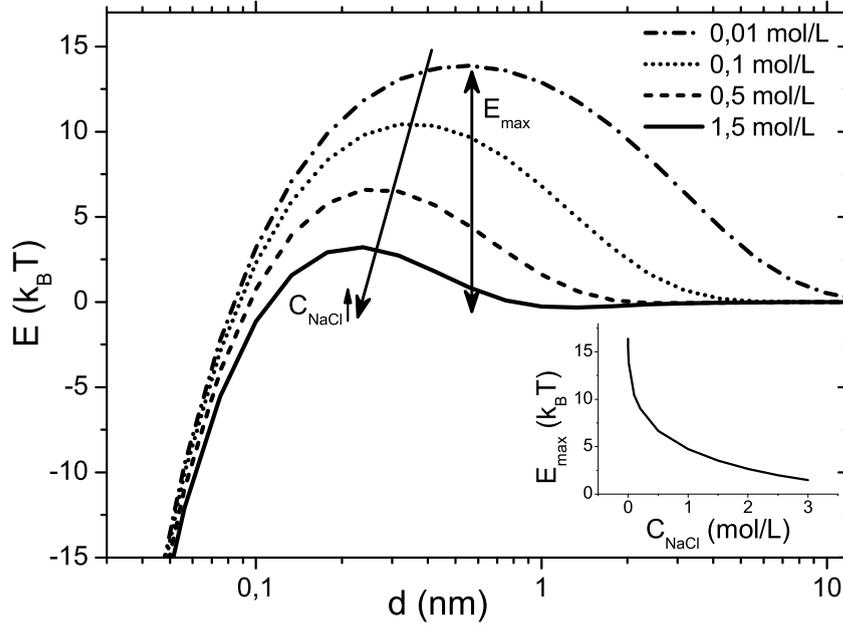


FIGURE 2.4 – Potentiel d’interaction entre deux particules de Ludox en fonction de la distance séparant leur surface, pour différentes concentrations en NaCl. E_{max} est la barrière de potentiel que le système doit franchir pour que les deux particules s’agrègent. L’insert montre la diminution de E_{max} avec l’augmentation de la concentration en NaCl. Le potentiel est calculé selon la théorie DLVO en additionnant l’attraction de Van der Waals et la répulsion électrostatique (équations 2.1 et 2.2) : les particules sont supposées être des sphères $2a = 20$ nm et de potentiel surfacique $\psi = -70$ mV ; la constante de Hamaker est $A_H = 1.69 \cdot 10^{-20}$ J.

A très courte distance, le potentiel est attractif mais pour tomber dans ce puit de potentiel correspondant à l’agrégation, le système (de deux particules) doit franchir une barrière de potentiel (différence entre le maximum et le minimum secondaire). En effet quand les particules sont éloignées, le potentiel est proche de 0 puis il connaît un pic entre 10 et 0.1 nm. Quand la concentration en NaCl est inférieure à 0.1 mol/L, la barrière de potentiel E_{max} est supérieure à $10k_B T$, il est donc peut probable que les particules aient une énergie thermique suffisante pour s’agréger. Par exemple, la probabilité p_5 pour une particule d’avoir une énergie de $5k_B T$ peut être comparée à celle p_{10} d’avoir une énergie de $10k_B T$ suivant la distribution statistique de l’énergie thermique : $\frac{p_5}{p_{10}} = \exp(5) = 148$. Ainsi $p_5 \gg p_{10}$, ce qui illustre bien que la stabilité et le temps d’agrégation diminue rapidement avec l’abaissement de E_{max} .

Nous négligeons l’impact du sel sur les interactions entre les particules quand nous n’avons pas ajouté de sel supplémentaire aux contre-ions initialement présents, alors les phénomènes d’agrégation se produisent uniquement quand la fraction volumique est proche de l’empilement compact. En ajoutant du sel (NaCl) à des suspensions diluées de

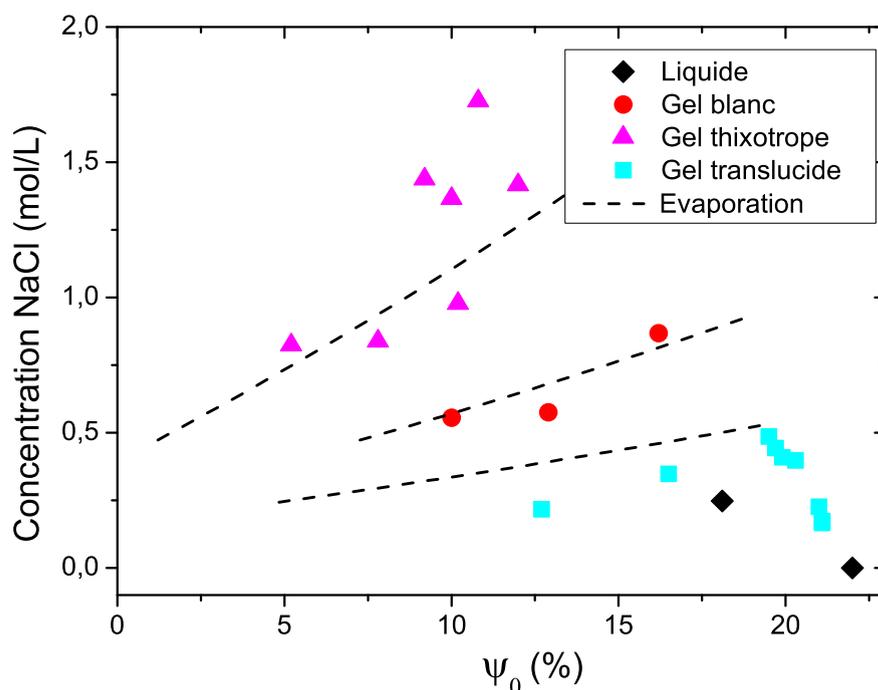


FIGURE 2.5 – Diagramme de phase représentant l'état macroscopique de solutions de ludox avec du sel (NaCl) dissous après 24 heures. Nous observons des suspensions liquides, des gels translucides, des gels blancs et des gels thixotropes. Les lignes pointillées indiquent les trajectoires que suivraient les échantillons en cas de séchage : les augmentations de la concentration en sel et de la fraction volumique en particules sont liées.

Ludox nous observons des effets variés après 24 heures. Les suspensions ont des fractions volumiques en particules solides inférieures à 20% et peuvent former des gels, c'est-à-dire des solides élastiques fragiles, dont l'intégrité est détruite par une grande déformation.

Pour les très faibles concentrations en sel, la suspension reste liquide, mais les suspensions deviennent des gels translucides après quelques heures à des concentrations autour de 0.2 mol/L avec un module élastique de cisaillement de l'ordre de 10^4 Pa. A une concentration d'environ 0.5 mol/L, le changement de phase se fait en quelques secondes et nous obtenons des gels blancs. Pour des concentrations supérieures à 0.7 mol/L, la gélification se fait pendant l'ajout du sel, nous ne formons plus des solides d'un seul tenant mais des gels thixotropes. Sur la figure 2.6, le gel thixotrope est cisailé avant l'expérience puis une fois revenu au repos, le module élastique augmente avec le temps. En effet, une fois cisailés fortement ces matériaux sont fluides mais deviennent des pâtes solides au repos. Nous obtenons des matériaux aux comportements variés, au court du séchage la concentration en sel va augmenter lorsque la quantité d'eau diminuera, cela sera couplé à l'augmentation de la fraction volumique en particules (voir courbes pointillées sur figure 2.5).

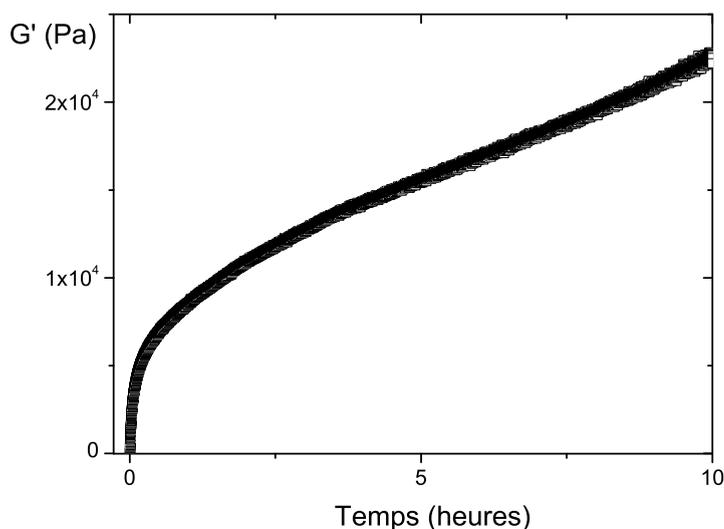


FIGURE 2.6 – Module élastique G' d'une suspension de Ludox à fraction volumique $\psi = 8\%$ et $C_{NaCl} = 0.93$ mol/L mesuré au cours du temps dans une géométrie Vane. L'échantillon est d'abord mis en écoulement pendant 15 secondes à un taux de cisaillement de 70s^{-1} , la contrainte est ensuite maintenue à 0 Pa pendant 7 secondes. La mesure du module élastique est faite par des oscillations sinusoïdales d'amplitude fixe en déformation $5 \cdot 10^{-4}$ à une fréquence de 1 Hz.

2.1.2 Suspensions de particules molles

Les suspensions de particules molles que nous utilisons sont des suspensions de microgels de poly(N-isopropylacrylamide-co-acide acrylique) (abrégé en pNIPAM [34]). Les microgels sont des polymères liés chimiquement et formant des amas de l'ordre du micromètre. Nous avons préféré synthétiser ces particules plutôt que d'utiliser une solution de carbopol [42], car les microgels sont monodisperses, les interactions bien contrôlées et nous pouvons établir une fraction volumique. En outre nous pouvons varier leur rigidité par la densité de liaisons chimiques et suivre leur déplacement individuel par marquage fluorescent.

2.1.2.1 Particules molles

Les particules sont synthétisées par polymérisation - précipitation à partir d'un mélange de N-isopropylacrylamide (NIPAM, de Tokyo Chemical Industries), d'acide acrylique (AAc, de Sigma-Aldrich) et d'agent réticulateur N-méthylènebisacrylamide (BIS, de Sigma-Aldrich) et de coeur rigide fluorescent en perfluorooctylethyl-méthacrylate (PFEMA avec rouge du nil, diamètre de 160 nanomètres). Les réactifs sont dispersés dans un ballon tricol contenant 300 mL d'eau déionisée. La température est maintenue à 70°C par un bain marie d'huile silicone. Le fluide est mélangé par une pale en continu. De l'argon est bullé pendant 10 minutes pour retirer l'oxygène. Puis nous ajoutons 300 mg d'initiateur, potassium persulfate (KPS, de Sigma-Aldrich) dissous dans 8 mL d'eau. Après 2 heures le

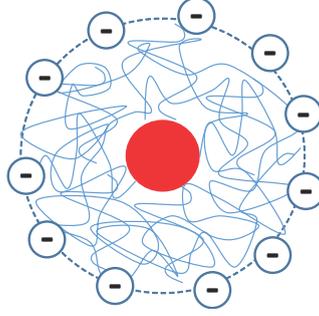


FIGURE 2.7 – Schéma d'une particule de microgels composée d'un coeur rigide (160nm) et d'une pelote (2µm) de polymère pNIPAM réticulé avec des charges négatives en pH basique.

fluide est filtré au papier filtre (taille des pores de 30µm) pour retirer les quelques amas, et refroidi. L'avancement de la réaction final est typiquement de 95%, il reste donc des polymères NIPAM non réticulés en solution, pour nettoyer la suspension et n'avoir que les particules de pNIPAM nous centrifugeons la suspension et redispersons les particules dans une solution tampon à trois reprises. La solution tampon contient de l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pièrazine éthane sulfonique (HEPES de $pK_a = 7.5$, de Sigma-Aldrich). La concentration en AAc est estimé à $\frac{320}{300} mg/mL$ soit 14.4 mM. Nous fixons la force ionique à 100 mM pour que HEPES soit en excès par rapport au AAc. Ainsi les AAC sont ionisés et la force ionique importante, ce qui assure une interaction entre les particules de type répulsion à faible portée. Du point de vue des interactions, en régime dilué, les microgels sont considérés comme des sphères dures ; ce qui peut prêter à confusion car leur caractère "éponge" leur donne un caractère "mou".

Numéro de synthèse	c_r (%)	NIPAM (g)	AAc (µL)	BIS (mg)	Coeur rigide (mL)	KPS (mg)	a à 20°C (nm)	a à 40°C (nm)
1	1	7.8	312.5	78	2.5	300	935	215
2	0.2	7.41	296.9	14.8	2.5	285	1428	621
3	3	8.038	320	239	2.5	300		
4	5	7.018	280	350	2.5	303.5	995	320
5	1	7.8	312.5	79	2.5	303	994	295
6	5	9.96	375	468	2.5	360		

TABLE 2.1 – Réactifs utilisés pour la synthèse des microgels de pNIPAM et tailles des particules mesurées par DLS

Nous avons synthétisé 6 suspensions de microgels différentes dont les données de synthèse sont répertoriées dans le tableau 2.1. Le ratio de AAc par NIPAM est maintenu constant. Les paramètres de synthèse que nous faisons varier sont la quantité de polymère NIPAM et la quantité relative d'agent de réticulation BIS. Pour caractériser les microgels, nous mesurons la fraction massique, par extrait sec :

$$c_p = \frac{\text{masse}_{\text{microgels}}}{\text{masse}_{\text{totale}}} \quad (2.4)$$

Le pourcentage d'agent de réticulation BIS par rapport au NIPAM influe également la structure des particules :

$$c_r = \frac{\text{masse}_{\text{BIS}}}{\text{masse}_{\text{NIPAM}}} \quad (2.5)$$

c_r varie de 0.2 à 5% (voir Tableau 2.1). Nous considérons que la synthèse est réussie si nous obtenons des particules micrométriques contenant quasi exclusivement un seul coeur rigide; ce que nous vérifions par microscopie confocale. Nous notons un seul échec : la synthèse numéro 6. Nous souhaitions réaliser un ratio BIS/NIPAM de $c_r = 5\%$, ce qui densifie le microgel par rapport à un ratio $c_r = 1\%$; pour maintenir le rayon vers $1 \mu m$, nous avons donc augmenté la quantité de NIPAM. Après 30 min de synthèse, le contenu du ballon était devenu un gel solide suggérant que la réticulation des NIPAM avait formé un réseau macroscopique. Ensuite la synthèse numéro 4 avec $c_r = 5\%$ a été un succès en réduisant la quantité initiale de NIPAM.

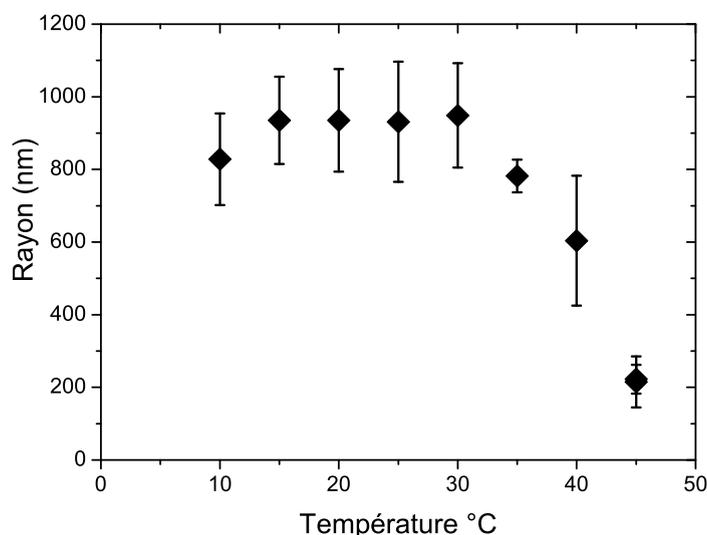


FIGURE 2.8 – Rayon des microgels, mesuré par DLS, avec la température pour la synthèse numéro 1 (voir tableau 2.1). Les données DLS sont traitées en considérant une distribution gaussienne de taille de particules, fournissant une taille moyenne et un écart-type. Les barres d'erreur représentent l'écart type d'une distribution polydisperse unimodale.

Les microgels ont un rayon a en suspension diluée mais peuvent se comprimer en fonction de la densité des particules c_p et du degré de réticulation c_r . La suspension forme alors une pâte non newtonienne quand leur nombre par unité de volume augmente au-delà de ce que les sphères indéformables le permettent. Les pNIPAM ont la propriété de se comprimer également quand la température dépasse 32°C [32], dans ce cadre nous pouvons avoir des microgels de rayon réduit en suspension diluée et mesurer leur taille par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS). En augmentant la température par palier entre 10 et 45°C nous observons bien une diminution brutale de la taille des particules entre 30 et 45°C (voir figure 2.8).

Il a été montré que l'écoulement dans la porosité du réseau de polymères des microgels de pNIPAM peut être négligé ainsi le rayon hydrodynamique obtenu par DLS est

proche du rayon d'une particule. Dans l'ensemble des expériences nous maintiendrons une température inférieure à 27°C.

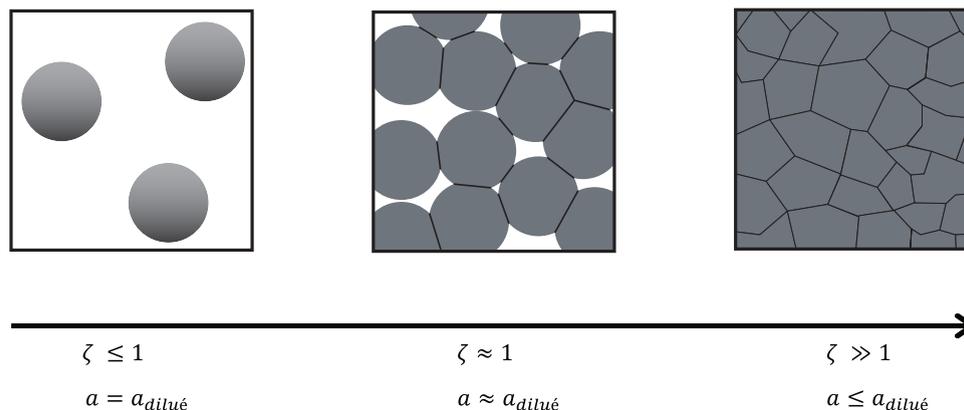


FIGURE 2.9 – Structure de la suspension de microgels en fonction de la fraction volumique ζ . Les microgels se compriment quand $\zeta > 1$ et ils occupent tout l'espace.

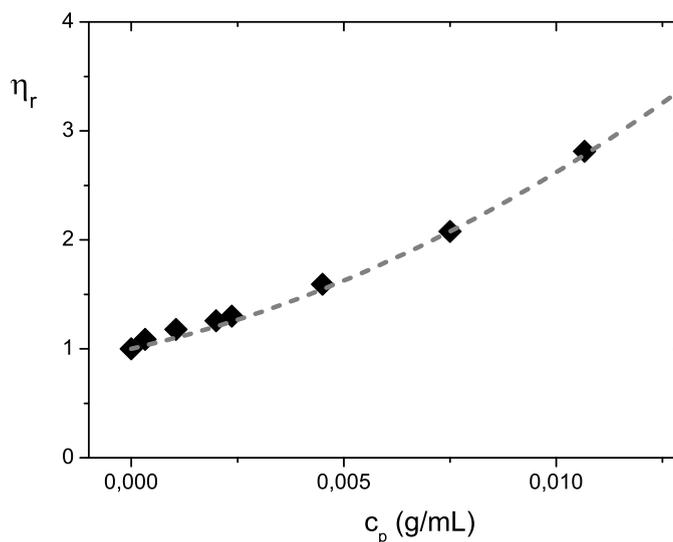


FIGURE 2.10 – Viscosité de suspensions de microgels normalisée par la viscosité de l'eau η_r en fonction de la fraction massique de pNIPAM c_p pour la synthèse n° 1. La courbe (pointillés gris) est le fit par l'équation d'Einstein-Batchelor, qui permet de relier fraction massique et fraction volumique.

Ils est habituellement difficile de déterminer une fraction volumique équivalente pour les solutions de polymère, en effet le volume occupé par une pelote de polymère peut évoluer contrairement aux suspensions de particules rigides où la définition de la fraction volumique n'a pas d'ambigüité. Dans notre cas, les microgels forment une suspension de particules de rayon $a_{dilué}$ bien définie en régime dilué à 20°C (voir Figure 2.9). Il est donc

possible de définir une fraction volumique étendue :

$$\zeta = \frac{V_{\text{particules en régime dilué}}}{V_{\text{total}}} \quad (2.6)$$

où $V_{\text{particules en régime dilué}} = (\text{nombre de particules}) * V_{1 \text{ particule en régime dilué}}$. En régime dilué, ζ est la fraction volumique de particules dans le volume de fluide de façon semblable à la définition de ψ pour les particules rigides. Mais ζ peut prendre des valeurs supérieures à 1, car la fraction volumique se réfère à un volume du microgel "gonflé". Par exemple, $\zeta = 2$ correspond à une situation où $V_{\text{particules en régime dilué}} = 2V_{\text{total}}$ et $V_{\text{particules réelles}} = V_{\text{total}}$: le volume d'une particule est deux fois plus petit qu'en régime dilué et l'eau interstitielle hors des microgels est négligeable. Pour établir ζ , nous diluons les suspensions obtenues par synthèse, très concentrées étant donné la viscosité élevée. Nous considérons que la masse des polymères secs est négligeable par rapport à la masse d'eau et donc la densité reste proche de celle de l'eau ainsi il existe un coefficient k constant tel que :

$$\zeta = k * c_p \quad (2.7)$$

Nous mesurons la viscosité de ces suspensions dans une géométrie double Couette ($gap = 0.42$ et 0.46 mm) d'un rhéomètre Anton Paar MCR501. La viscosité relative η_r , viscosité divisée par la viscosité de l'eau, suit la relation d'Einstein-Batchelor [46] pour une suspension diluée de sphères dures :

$$\eta_r = 1 + 2.5 (k * c) + 5.9 (k * c)^2 \quad (2.8)$$

En fittant les viscosités pour différentes suspensions diluées, nous déterminons le facteur k (voir figure 2.10). Nous faisons ainsi l'équivalence entre la fraction massique c_p et la fraction volumique ζ .

2.1.2.2 Caractérisation des suspensions

Pour caractériser la compressibilité des microgels à température ambiante et voir l'effet de l'agent réticulateur (BIS), nous avons comprimé les suspensions de microgels en appliquant une pression osmotique par dialyse. La suspension est placée dans une membrane perméable à l'eau (et aux masses molaires $< 14\,000$ g/mol) et plongée dans une solution de PolyÉthylène Glycol (PEG à $20\,000$ g/mol) dont la pression osmotique en fonction de la concentration massique est tabulée [43]. La solution de PEG est changée quotidiennement jusqu'à équilibre. Nous établissons ainsi la variation de fraction volumique ζ avec la pression osmotique Π pour chaque synthèse. Plus la pression osmotique appliquée est importante plus les microgels se compriment et la fraction volumique augmente. La plage de compression dépend fortement du degré de réticulation c_r . En effet nous avons fait ces expériences pour des ratios de 0.2 ; 1 et 5%. Les microgels préparés avec $c_r = 0.2\%$ se comprime jusqu'à $\zeta \simeq 11$ pour $\Pi \simeq 5 \cdot 10^3 Pa$, alors qu'avec $c_r = 5\%$ la compression est très limitée : on obtient $\zeta \simeq 2$ pour $\Pi \simeq 10^6 Pa$. Pour $c_r = 1\%$, la situation est intermédiaire (voir figure 2.11). Pour mieux se rendre compte de la compression des particules lors de l'augmentation de la fraction volumique, il est utile de convertir ζ en taille de particule. En considérant que pour $\zeta \leq 1$, les microgels ne se compriment pas $a = a_{\text{dilué}}$;

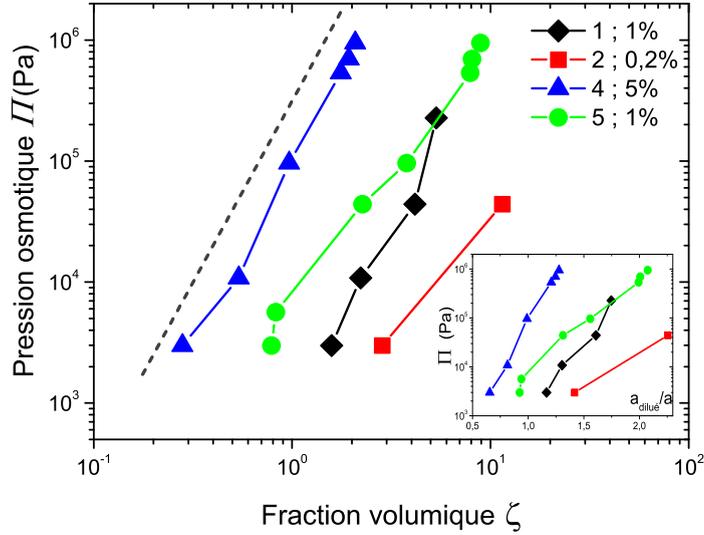


FIGURE 2.11 – La pression osmotique Π appliquée par dialyse en fonction de la fraction volumique ζ pour différentes synthèses de microgels. En plus du numéro de synthèse, le pourcentage massique de BIS/NIPAM c_r indique la réticulation des pNIPAM. La ligne pointillée représente $\Pi \propto \zeta^3$. L'insert présente la compression des particules comme le ratio entre la taille en régime dilué et sous pression osmotique en considérant $\zeta = \left(\frac{a_{\text{dilué}}}{a}\right)^3$.

nous considérons alors que pour $\zeta \geq 1$, $\zeta = \left(\frac{a_{\text{dilué}}}{a}\right)^3$. La valeur $\frac{a_{\text{dilué}}}{a}$ est la proportion de compression d'une particule. Avec $c_r = 0.2\%$, les particules se compriment jusqu'à un facteur 2; alors que pour 5% le facteur maximum observé est de 1.3 (voir insert de la figure 2.11).

Même comprimées, les suspensions de microgels sont composées majoritairement d'eau [40]. En régime dilué $\zeta \ll 1$, nous considérons que le volume des polymères est faible devant le volume d'eau, la fraction volumique d'eau suspendant les particules est $1 - \zeta$ et une fraction d'eau ζ est dans le réseau de polymère formant les microgels. Pour $0.74 \leq \zeta \leq 1$, l'approximation de sphères monodisperses n'est plus possible. Les microgels se déforment et ont des facettes aux zones de contact [8]. Cependant nous considérons toujours qu'une fraction $1 - \zeta$ de l'eau est à l'extérieur des particules. Lorsque $\zeta > 1$, toute l'eau est dans les microgels et le fluide interstitiel occupe un faible volume (voir figure 2.9). Le fluide a alors un seuil d'écoulement τ_c . Un écoulement même très faible demande une contrainte de cisaillement supérieure à τ_c comme le met en évidence la figure 2.12. Inversement, pour une contrainte de cisaillement inférieure à τ_c , le fluide ne s'écoule pas. Le seuil augmente avec ζ et c_r et varie entre 1 Pa et 400 Pa. En considérant que la densité des polymères est proche de 1, les microgels sont complètement secs à une fraction volumique $\zeta_s \simeq k$ correspondant à $c_p = 1$.

Ainsi nous avons bien des suspensions de particules molles dont la compressibilité des éléments peut être ajustée par la fraction d'agent réticulateur c_r . Cela nous permettra d'examiner l'impact de la nature des particules sur le séchage de suspensions dans un

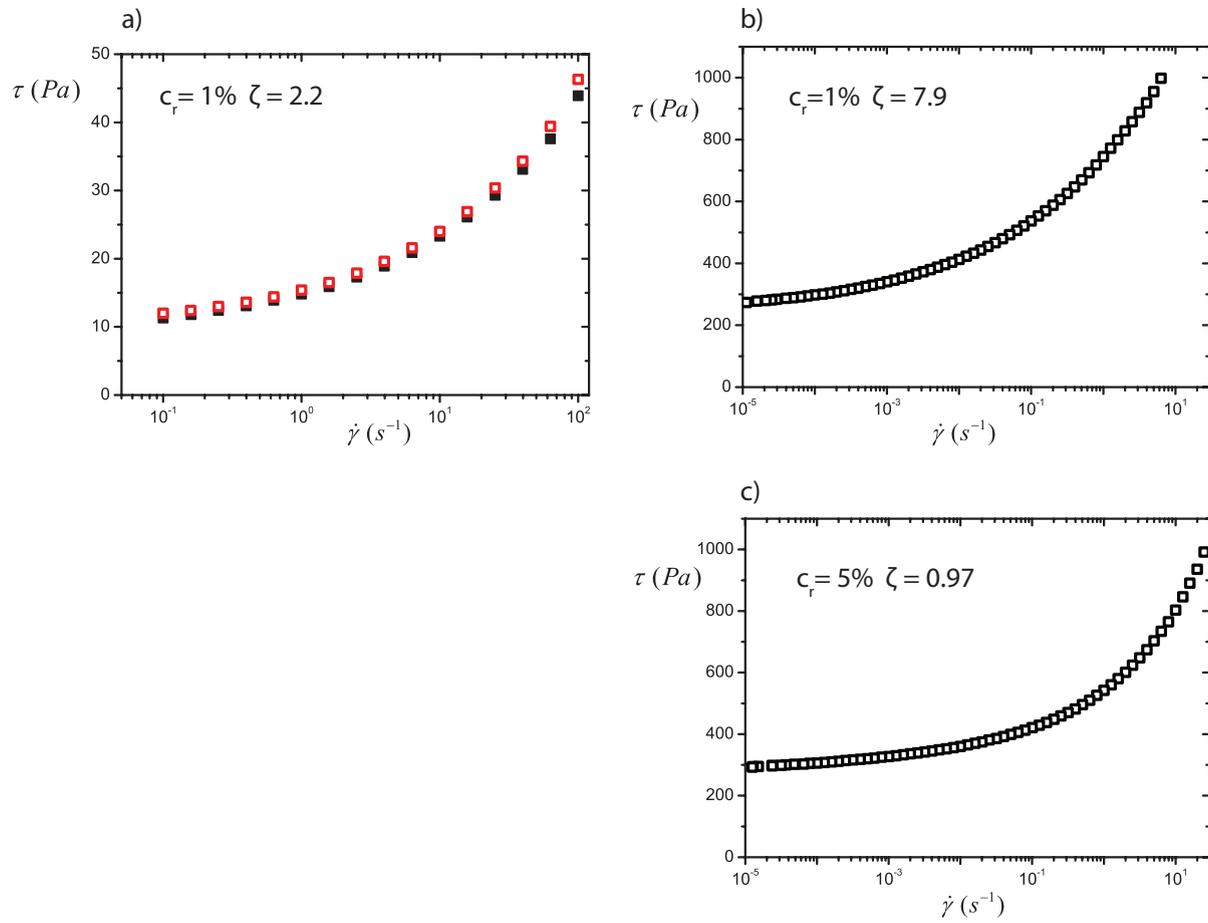


FIGURE 2.12 – Courbes d'écoulement pour des pâtes de microgels. Le matériau est cisailé entre deux plans de diamètre 25mm et espacés 0.5mm d'un rhéomètre Anton Paar MCR501. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ varie par paliers espacés logarithmiquement entre 10^2 et 10^{-5} s^{-1} , $\dot{\gamma}$ est maintenu constant pendant 5 s puis nous mesurons la contrainte de cisaillement τ . Pour la figure (a), nous effectuons également une rampe ascendante en $\dot{\gamma}$ (carrés rouges).

milieu poreux.

2.2 Installations expérimentales

2.2.1 Expériences de séchage d'un milieu poreux

2.2.1.1 Contrôle des conditions de séchage

Lors du séchage d'un milieu poreux, la cinétique du séchage dépend du milieu poreux comme nous l'avons vu à la section 1.3 (p.13). Cependant quand l'eau s'évapore, les conditions de ce changement de phase ainsi que le devenir de la vapeur d'eau ont un impact direct sur le séchage du matériau. Si l'air ambiant est saturé de vapeur d'eau, l'évaporation ne se fera pas. Ainsi les conditions extérieures jouent un rôle important, mais nous ne souhaitons pas les étudier ici, seulement les contrôler suffisamment pour pouvoir s'en affranchir et voir l'influence du matériau sur le séchage.

Le milieu extérieur induit le séchage. L'air peut se charger en vapeur d'eau, d'une quantité n_{vap} qui varie fortement avec la température. La température et l'humidité de l'air extérieur conditionnent donc la capacité de l'eau liquide à s'évaporer. Une fois évaporée la vapeur d'eau va se disperser dans l'air extérieur. Mais la diffusion des molécules d'eau dans l'air crée alors une couche d'air très humide proche de la surface d'eau liquide qui réduit le séchage futur. Souvent l'air est ventilé de façon forcée ou non,

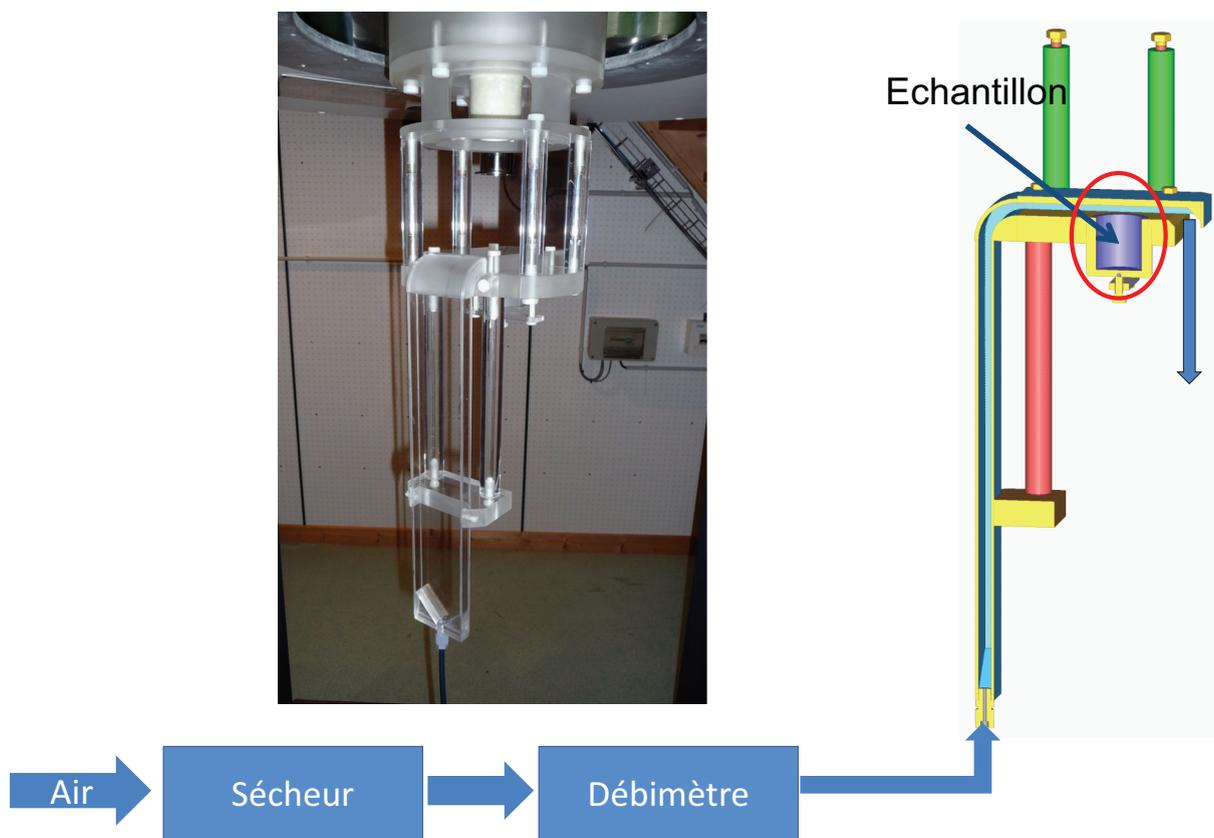
La dernière considération générale sur le dispositif de séchage est la surface d'évaporation. Nous choisissons de sécher sur une seule surface libre perpendiculaire à l'axe principal z de l'échantillon comme représenté sur la figure 1.2. Nous pouvons donc observer les phénomènes unidimensionnels suivant l'axe z de l'échantillon. Des configurations où les matériaux sèchent par deux surfaces opposées ou des surfaces plus complexes ne seront pas étudiées. Nous souhaitons établir, dans le cadre le plus simple possible, des caractéristiques du matériau qui pourront ensuite être utilisées dans des situations variées.

Du point de vue des mesures, la donnée essentielle est la quantité d'eau au cours du temps. Mais pour comprendre les phénomènes physiques en jeu, nous souhaitons connaître également sa répartition ainsi que la répartition des éléments en suspension dans la phase liquide au cours du temps. Pour ce faire nous avons utilisé deux stratégies :

- dans un milieu poreux 3D opaque, nous utilisons des moyens d'observations sophistiqués (IRM, rayons X)
- dans un milieu poreux modèle, nous utilisons des moyens d'imagerie classique (microscope) car le système est translucide.

Lors de nos premières expériences, nous séchions nos échantillons (3D) à l'aide d'un ventilateur ; ce qui réduit le temps nécessaire à l'évaporation complète de l'eau. Les échantillons étaient disposés sur une table et le ventilateur à 1-2 mètres. Nous déplaçons 2 fois par jour chaque échantillon pour le mesurer. Nous mesurons de nombreux échantillons en parallèle avec un temps de séchage total de l'ordre de 2 semaines. Cependant cette méthode avait de nombreux inconvénients. Tout d'abord, les conditions de séchage des échantillons n'étaient pas identiques : un échantillon placé directement dans le flux d'air peut sécher 2-3 fois plus rapidement que ses voisins. En outre les échantillons n'étaient pas replacés exactement au même endroit. Ainsi pour un même échantillon les conditions de séchage variaient au cours du temps.

2.2.1.2 Séchage de milieux poreux 3D dans l'IRM



7

FIGURE 2.13 – Schéma du dispositif de séchage in-situ dans l'IRM. Les flèches bleues indiquent le flux d'air qui sèche l'échantillon. Sur la photographie, le dispositif en place avant montage du chariot élévateur dans l'IRM.

Grâce à l'équipe technique du laboratoire Navier (David Hautemayou et Cédric Mézière), nous avons conçu un sécheur soufflant de l'air sec sans turbulence à débit constant dans un canal où affleure l'échantillon. Nous utilisons l'arrivée d'air comprimé de la salle de l'IRM que nous filtrons puis asséchons (humidité relative < 1%, filtre et sécheur Dommick Hunter). Un débitmètre à boucle de contrôle actif fixe le débit à 3.6 Litre/minute. Le sécheur produit toutes les 15 minutes de brusques variations de pression qui sont compensées par le débitmètre en quelques secondes. L'objectif est d'avoir l'écoulement d'air le moins perturbé possible au dessus de l'échantillon en tenant compte de la forte contrainte imposée par le spectromètre (diamètre interne de 20 cm). La section du canal d'air au niveau de l'échantillon est de 6 cm de largeur et de 1 cm de hauteur. La vitesse moyenne de l'air est donc $\frac{\text{Débit}}{\text{Section}} \simeq 0.1\text{m/s}$. L'ordre de grandeur du nombre de Reynolds suivant la largeur ou la hauteur est $Re = \frac{\rho UL}{\mu} \simeq 400 - 67$. Ce qui donne $Re \ll 2300$, nous sommes donc dans le régime laminaire. Pour limiter les turbulences locales possibles lors des variations de section, nous laissons une longueur d'entrée d'environ 0.35 mètre de l'ordre de grandeur de la longueur d'entrée pour une conduite circulaire $L_{\text{entrée}} = 0.03Re * \text{Largeur} \simeq 0.7\text{ m}$

[27]. La même formule établit que les turbulences dues aux variations suivant la hauteur devraient disparaître après 2 cm. Nous positionnons donc notre échantillon 2.9 cm après le virage déviant le flux d'air de vertical à horizontal et grâce à une encoche nous nous assurons que le bord de l'échantillon affleure le canal d'air.

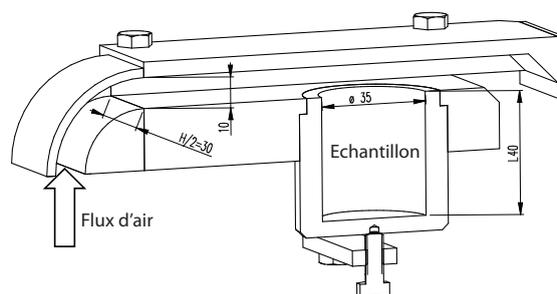


FIGURE 2.14 – Plan du positionnement de l'échantillon dans le dispositif de séchage inséré dans l'IRM. La surface libre de l'échantillon affleure un canal de 10 mm de hauteur et 60 mm de largeur. L'ensemble des pièces est en PMMA.

Nous avons choisi d'utiliser des échantillons (en PMMA) cylindriques de 4 cm de hauteur et 3.5 cm de diamètre, ouverts sur une face. Le milieu poreux est constitué d'un empilement de billes de verre rempli de fluide. Les fluides sont de l'eau ou les suspensions de particules décrites à la section 2.1. Sauf mention contraire, les billes de verre sont en verre sodocalcique sphérique et de taille distribuée autour d'une seule taille caractéristique $257 \pm 9 \mu\text{m}$.

Nous avons observé que le temps de relaxation du signal IRM diminuait avec le temps pour un échantillon d'eau distillée et de billes de verre. Nous attribuons cela à des impuretés qui se dissolvent progressivement dans l'eau. Nous lavons donc les billes de verre à l'eau distillée puis dans de la soude à 1 mol/L pendant 10 minutes. Ensuite nous rinçons les billes dans de grands volumes d'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre. Enfin nous séchons les billes à l'étuve (40 °C). Le volume de fluide et la masse de billes sont calculés, connaissant la porosité finale de 0.34. Le liquide est versé en premier dans le cylindre puis les billes sont versées progressivement et tassées manuellement. L'échantillon est laissé au repos au moins 24 heures ce qui permet un léger ressuage. Avant l'installation dans l'IRM, la surface libre de l'échantillon est raclée avec une spatule pour enlever l'excès de billes et de liquide. Remarquons que nous n'observons pas de tassement de l'échantillon après séchage.

2.2.1.3 Tube capillaire avec billes de verre

Nous avons réalisé quelques expériences sur des milieux poreux constitués de billes de verre frittées dans un tube capillaire et observés au microscope confocal. L'objectif est de voir les réarrangements rapides du liquide lors des rééquilibrages capillaires.

Pour ce faire, nous utilisons des tubes en quartz de section carrée (1 x 1 mm) que nous remplissons de billes de verre en borosilicate ($106 - 125 \mu\text{m}$). Le tube est placé 5 minutes dans un four à 875 °C. Nous obtenons une porosité d'environ 0.41. Nous utilisons ces

milieux poreux pour l'expérience au synchrotron ainsi que pour des expériences au microscope confocal. Pour l'observation au microscope confocal, le milieu doit être transparent, i.e. l'indice optique du fluide doit être proche de celui des billes de verre. Nous utilisons du decalin ($C_{10}H_{18}$), qui est une huile d'indice 1.48 proche du verre utilisé (1.47).

2.2.2 Expériences de séchage en milieux poreux modèles

Nous utilisons des tubes capillaires comme milieux poreux modèles.

2.2.2.1 Tube capillaire

Les tubes capillaires en borosilicate ont une section rectangulaire (Vitrocom, $W = 2\text{ mm}$, $H = 100\text{ }\mu\text{m} \pm 10\%$). Nous coupons à la lame diamant des tronçons de longueur $L = 1\text{ cm}$.

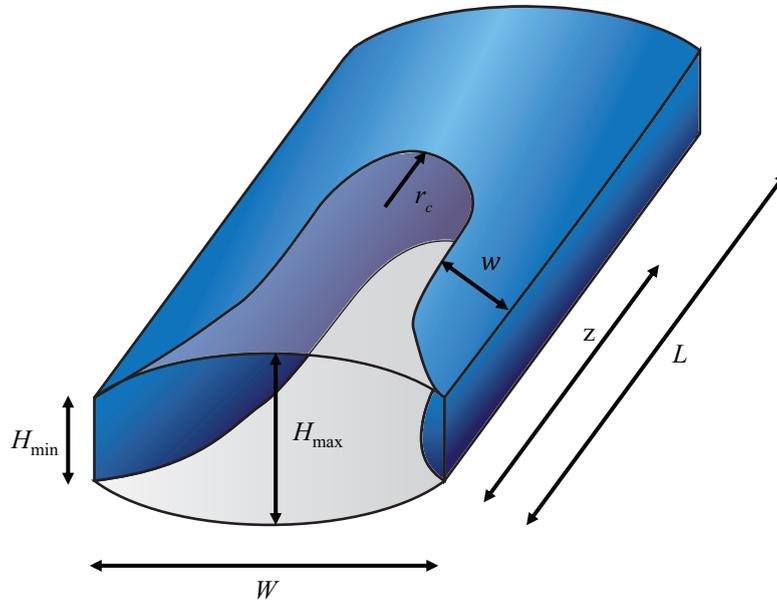


FIGURE 2.15 – Schéma au cours du séchage du tube capillaire de section pseudo-rectangulaire ouvert à une extrémité. $L = 1\text{ cm}$; $W = 2\text{ mm}$; $H_{min} = 95\text{ }\mu\text{m}$; $H_{max} = 115\text{ }\mu\text{m}$ La répartition de l'eau fixée par les effets capillaires sera discutée section 4.1 p. 120.

A partir d'images de la tranche au Microscope Electronique à Balayage (MEB), nous constatons que l'espacement H n'est pas constant le long de la section : le tube est légèrement plus large au centre $H_{max} = 115\text{ }\mu\text{m}$ que sur les côtés $H_{min} = 95\text{ }\mu\text{m}$ (voir figures 2.16 et 2.15). Cela aura un effet sur la répartition d'eau au cours du séchage (voir section 4.1 p. 120). Le tube est nettoyé à l'isopropanol, ce qui réduit l'angle de contact de l'eau à $5 - 10^\circ$, nous considérerons donc que le tube est hydrophile. Le tube est rempli d'eau déionisée (Milli-Q) par succion capillaire; pour les fluides très visqueux ou à seuil nous les introduisons à l'aide d'une seringue. Une fois rempli nous fermons une extrémité avec de la colle epoxy (Devcon 5 Minute) et maintenons le tube horizontal.

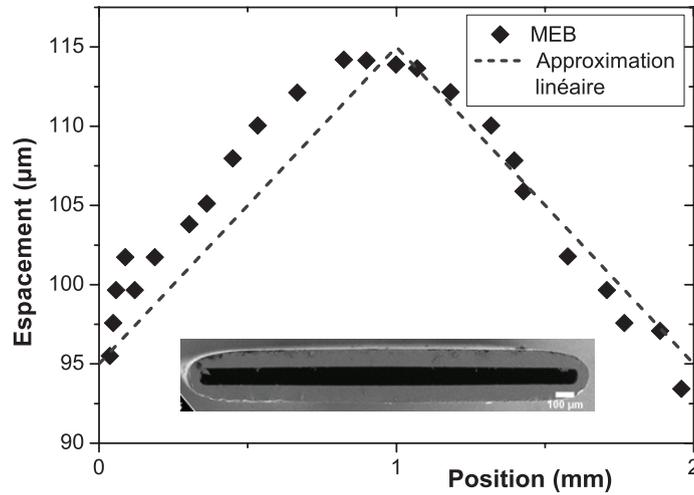


FIGURE 2.16 – Mesure de l’espacement à l’intérieur du tube capillaire le long de la largeur $W = 2\text{ mm}$, à partir de l’image d’un tube observée par la tranche au Microscope Electronique à Balayage (en insert). L’espacement varie de $95\ \mu\text{m}$ sur les bords à $115\ \mu\text{m}$ au centre, ce qui est bien représenté par une variation linéaire.

2.2.2.2 Imagerie et mesure de masse

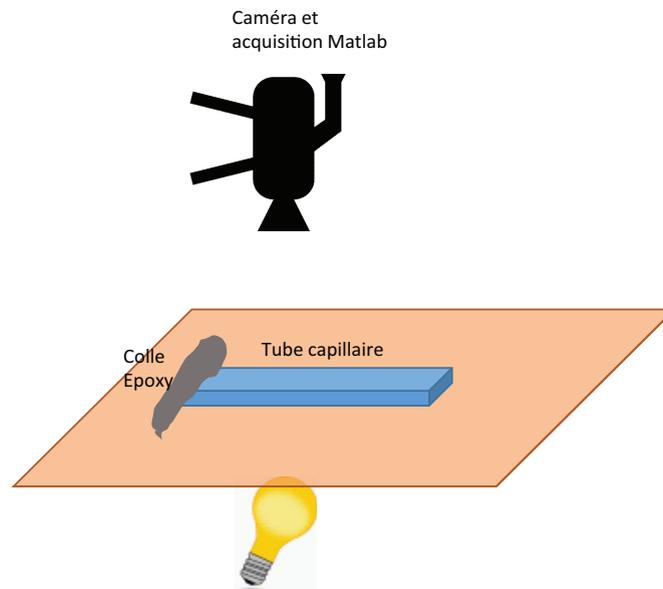


FIGURE 2.17 – Montage de l’expérience de séchage des milieux poreux modèles observables par lumière transmise avec une caméra optique noir et blanc via Matlab (résolution $\sim 15\ \mu\text{m}$)

Nous posons le tube sur une lame de verre, le séchage a lieu dans les conditions ambiantes. La température est de $25\ ^\circ\text{C}$ et l’humidité relative de 50%. L’avantage est de pouvoir observer la répartition de liquide facilement à l’aide d’un microscope ou d’une caméra (voir figure 2.17). Nous enregistrons des images par lumière transmise toutes les 10 secondes dans le plan (W, L) à l’aide d’une caméra noir et blanc (640 x 4840 pixels)

et de la toolbox d'acquisition d'image de Matlab. La lumière traverse l'échantillon, nous observons un fort contraste à l'interface entre l'eau et l'air. Dans des expériences similaires nous effectuons des mesures de masse par Analyse ThermoGravimétrique (ATG de Texas Instrument). La température est maintenue à 25 ± 0.5 °C et un flux d'air de 10 mL/min renouvelle l'air de la chambre de l'appareil. Nous enregistrons la masse toutes les 25 secondes avec une précision de 0.01 mg (la masse initiale est d'environ 1 mg).

2.2.2.3 Microscope confocal

Nous utilisons également le microscope confocal pour observer le séchage de ces milieux modèles. Pour mesurer la répartition de l'eau dans nos échantillons translucides nous utilisons une simple caméra optique, comme présentée dans la section 2.2.2 (p. 53). Mais pour regarder la position des particules de microgels fluorescentes, nous utilisons un microscope confocal à balayage laser (ou microscope confocal). Contrairement au microscope classique où l'éclairage et l'acquisition de tous les points de l'échantillon se font simultanément, la lumière laser est focalisée sur un pixel, puis la lumière réémise est également focalisée. Au niveau de ce point optique conjugué du point focal éclairé, un pinhole (trou de quelques microns) bloque la lumière non focalisée indésirable (voir figure 2.18). Cette technique permet d'avoir un plan focal en profondeur dans l'échantillon.

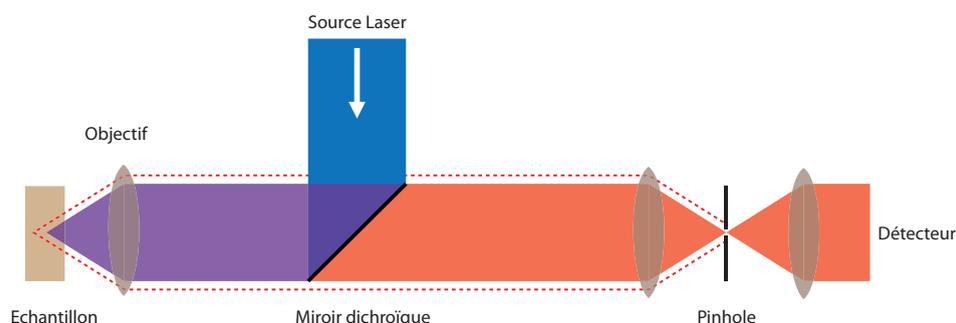


FIGURE 2.18 – Schéma de principe d'un microscope confocal. La lumière laser (bleue) est réfléchie par le miroir dichroïque et concentrée sur le point focal par l'objectif. Les éléments fluorescents émettent de la lumière à plus faible énergie (rouge) qui passe par l'objectif et est refocalisée. A ce point conjugué, un pinhole bloque la lumière émise par les autres parties de l'échantillon (pointillés rouges). Ainsi seule la lumière sélectionnée atteint le détecteur. D'après [28].

Nous utilisons un microscope confocal Leica SP5 avec un objectif 10X, un laser à 543 nm (source HeNe) et un pinhole entre 40 et $71 \mu\text{m}$. Nous enregistrons des images carrées de $911.8 \mu\text{m}$ de côté sur 512×512 pixels, qui correspondent typiquement à des plans focaux de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Sur des images acquises de la lumière transmise, nous pouvons obtenir au microscope confocal des conditions d'observation proche de celles avec la caméra. Cependant, le champ de vision du microscope est d'environ 1 millimètre, l'image du tube de 1 centimètre

demande donc de décaler le tube au cours de l'acquisition sur la plateforme motorisée ce qui perturbe les conditions extérieures de séchage qui restent néanmoins en moyenne constantes dans le temps.

Les microgels (de rayon $\sim 1 \mu\text{m}$) ont un cœur de 160 nm fluorescent à l'excitation lumineuse de longueur d'onde 543 nm. La fraction volumique des cœurs est faible même lorsque les microgels sont concentrés, ainsi l'atténuation dans le matériau est faible et l'intensité de la fluorescence émise est proportionnelle à la fraction volumique ζ des particules de microgels.

2.3 Séquences IRM

L'imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est une méthode expérimentale non destructive qui permet d'obtenir des informations spatiales sur une espèce chimique. Dans notre cas, nous obtenons des informations sur les protons de l'eau liquide (atomes d'hydrogène). Ainsi nous pouvons suivre la quantité d'eau et sa distribution au cours du temps. En outre, l'information sur le temps de relaxation du signal, nous donne l'information sur la surface spécifique et donc la distribution des particules. Finalement l'IRM nous permet de connaître l'évolution de toutes les composantes de notre milieu poreux (air, solide, eau et particules).

Le spectromètre utilisé est un imageur Avance 24/80 DBX de Bruker avec un aimant permanent homogène sur 20 cm de hauteur de 0.5 Tesla et une sonde proton accordé à 20 MHz. Le diamètre utile est de 20 cm. Des gradients de champs magnétiques, qui spatialisent le signal, ont une valeur maximale de 50 mT/m et sont linéaires sur 10 cm de hauteur.

2.3.1 Signal RMN des protons

2.3.1.1 Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

Les protons ont un spin 1/2, d'un point de vue de la physique classique, nous pouvons les considérer comme des petits aimants. Sans sollicitation extérieure, l'aimantation globale des protons est nulle. Dans un champ \vec{B}_0 suivant z , les aimants s'alignent avec lui, il en résulte une aimantation globale non nulle. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton consiste à mesurer cette aimantation. Pour la mesurer il faut la basculer dans le plan perpendiculaire à z où elle sera la seule composante du champs magnétique.

En considérant un petit aimant seul, l'aimantation n'est pas exactement alignée avec l'axe z , mais comme une toupie, elle précesse à la fréquence Larmor $f = \gamma_m B_0 / (2\pi)$ où $\gamma_m = 2.675 \cdot 10^8 \text{ rad/s/T}$ est le rapport gyromagnétique du proton. $f = 20 \text{ MHz}$ pour notre imageur. La RMN utilise la résonance à cette fréquence et effectue une impulsion de champ magnétique transversale (à l'aide d'une antenne radio-fréquence, impulsion 90°) pour faire basculer l'aimantation des protons dans le plan xOy . L'aimantation globale est alors mesurable, à l'aide de cette même antenne utilisée en mode récepteur. L'aimantation retourne progressivement à son équilibre suivant l'axe z , en suivant souvent une loi exponentielle. Le temps caractéristique de rétablissement de la composante suivant z est

appelé temps de relaxation T_1 ; celui de la disparition de la composante transverse T_2 . Notons que $T_2 \leq T_1$.

2.3.1.2 Mesure de la teneur en eau globale

L'aimantation est directement proportionnelle à la quantité de protons. Ainsi mesurer l'aimantation revient à mesurer la masse d'eau présente dans notre échantillon, ce qui est nécessaire car étant donné que nous avons choisi de ne pas sortir notre échantillon de l'IRM pendant l'ensemble de la mesure nous n'effectuons de mesure de masse qu'avant et après l'expérience. Pour déterminer la masse d'eau, nous utilisons donc simplement une impulsion 90° suivie de l'acquisition (Signal de précession libre voir figure 2.19). Nous retenons le 1^{er} point de signal après dissipation des artéfacts de mesures dues au passage de l'antenne d'émettrice à réceptrice (soit $120\mu s$ après la fin de l'impulsion 90°). Pour augmenter le rapport signal sur bruit, l'acquisition est répétée 32 fois, avec un temps de repos $T_R > 5T_1$ pour revenir à l'équilibre entre chaque acquisition. La durée totale de la séquence est de quelques secondes à une minute. Pour convertir le signal en masse d'eau, la masse d'eau initiale doit être préalablement connue. Pour un échantillon contenant 114 grammes de billes de verre compactées et une suspension de ludox $\psi_0 \simeq 10\%$, la masse initiale d'eau est de 23.47 grammes ; après 285 heures dans l'IRM, la masse d'eau restante (en supposant que seule l'eau évaporée contribue à la perte de masse) est de 4.793 grammes, ce qui est très proche de la mesure IRM de 4.7991 grammes soit un écart de 0.0061 gramme. La mesure de teneur en eau globale est très précise y compris quand la quantité d'eau est très faible.

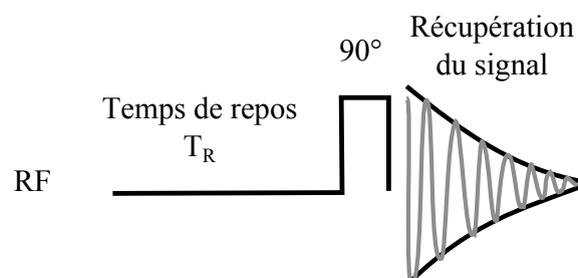


FIGURE 2.19 – Schéma de la séquence "impulsion - acquisition" utilisée pour déterminer la masse d'eau totale de l'échantillon. Elle est répétée 32 fois, pour accumuler du signal, séparées par un temps d'attente T_R .

2.3.2 Mesure du profil de saturation

2.3.2.1 Echo de spin

Le champ magnétique principal \vec{B}_0 n'est pas parfaitement homogène ; après une impulsion 90° , des inhomogénéités de l'ordre de $\Delta B = 10^{-5}$ Tesla défocalisent le signal en $T_2^* \simeq 2\pi/(\gamma_m * \Delta B) \simeq 2$ ms. Or le temps nécessaire pour spatialiser le signal est de l'ordre de la dizaine de millisecondes, le signal ne serait pas mesurable. Cependant, il est possible de refocaliser le signal dispersé par ces inhomogénéités : en appliquant une impulsion 180° à

un temps $T_E/2$ après la 1^{ère} impulsion, l'aimantation transverse est refocalisée à un temps T_E ; la décroissance du signal transverse se fait alors avec un temps caractéristique T_2 ($T_2 = 2.5$ secondes pour de l'eau pure). Cet écho de spin est le moment privilégié pour mesurer le signal. Nous allons l'utiliser pour mesurer la distribution en eau puis en temps de relaxation T_1 suivant z .

2.3.2.2 Imagerie 1D

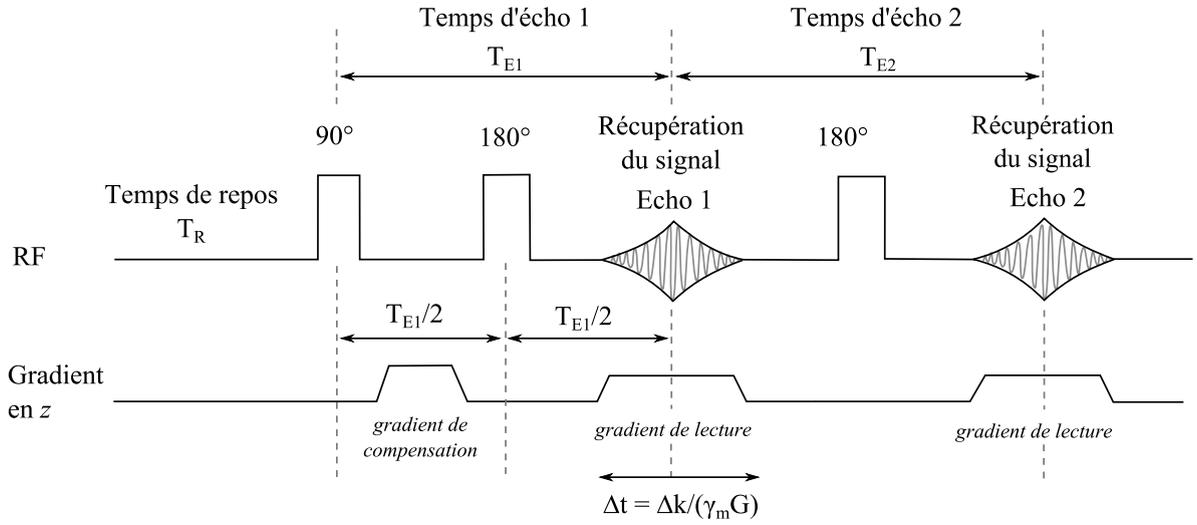


FIGURE 2.20 – Schéma de la séquence double écho de spin utilisée pour déterminer le profil de teneur en eau suivant z . Elle est répétée 1024 fois, pour accumuler du signal, séparées par un temps de repos T_R . Schéma adapté de [31].

Pour obtenir des informations locales sur la densité de protons $\rho(z)$ sur une longueur Δz avec une résolution δz , il faut spatialiser le signal à l'aide d'un gradient de champ magnétique. L'aimantation transverse devient $B = B_0 + G * z$ et, dans le référentiel tournant à ω_0 , le signal $s(t) = \int \rho(z) \exp(i\gamma_m G t z) = \tilde{s}(k)$ où $k = \gamma_m G t$ est le vecteur d'onde. $\tilde{s}(k)$ est la transformée de Fourier de $\rho(z)$ (voir Figure 2.21). La résolution et le champ d'observation de l'espace réel sont liés à leur complémentaire dans l'espace de Fourier par les relations de Nyquist :

$$\begin{aligned} \delta k &= \frac{2\pi}{\Delta z} \\ \Delta k &= \frac{2\pi}{\delta z} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Nous fixons un champ d'observation $\Delta z = 8$ cm et un nombre de pixels $\Delta z/\delta z = 256$, soit une résolution spatiale de $\delta z \simeq 0.3$ mm. Expérimentalement les mesures se font dans l'espace de Fourier et k est contraint par le gradient maximum ($G_{max} = 0.05$ T/m) et la fréquence d'acquisition de 100000 Hz, soit $\delta t = 10$ μs . Nous avons : $\frac{\Delta t}{\delta t} = \frac{\Delta z}{\delta z} = 256$ donc $\Delta t = 2.56$ ms et $G = \frac{2\pi}{\gamma_m \delta z \delta t} = 0.02936$ T/m = $0.587 * G_{max}$. Ainsi le gradient

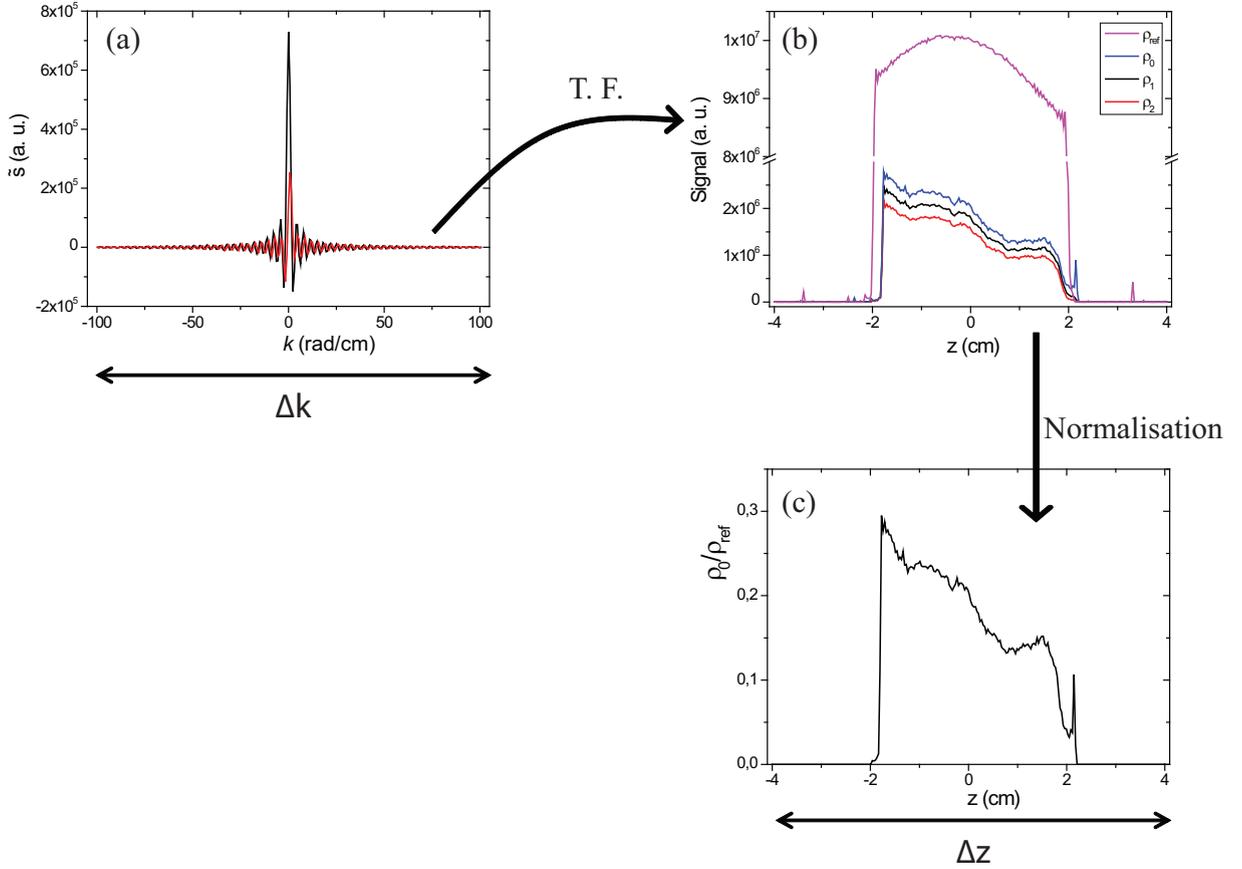


FIGURE 2.21 – Représentation du traitement de données pour l’obtention de la distribution de l’eau suivant l’axe vertical z . Nous mesurons l’écho de spin dans le temps, ici le 1^{er} écho (a), sachant que $k = \gamma_m G t$. L’aimantation transversale a deux composantes (x,y) représentées en rouge et noir, nous considérons l’aimantation complexe $M_x + iM_y$ et effectuons une transformée de Fourier inverse pour obtenir les amplitudes ρ_1 et ρ_2 (b). Nous obtenons le signal sans relaxation ρ_0 à l’aide de l’équation 2.10. Enfin nous normalisons par le signal d’un échantillon uniquement d’eau, nous obtenons ainsi $\rho_0/\rho_{ref} = V_{eau}/V_{total}$ (c). Les données présentées sont pour un empilement de billes de verre de 4 cm de hauteur initialement saturé d’une suspension de Ludox à $\psi = 10\%$ après 22 heures de séchage.

de lecture sera appliquée à 58.7% de la valeur maximale pendant 2.56 ms. Pour avoir une observation centrée sur $k = 0$, nous appliquons un gradient de compensation avant l’impulsion 180°, qui agit comme un multiplicateur -1 . Le gradient de compensation doit être le plus court possible, nous fixons sa valeur à 80% du gradient maximum (voir figure 2.20). Après transformée de Fourier inverse, l’acquisition nous donne un signal $\rho_1(z)$ qui a relaxé de $\exp(-T_{E1}/T_2)$ or T_2 est inconnu et varie au cours du séchage. Nous effectuons donc un second écho et obtenons $\rho_2(z) = \rho_0(z) \exp(-(T_{E1} + T_{E2})/T_2)$. Nous pouvons

extrapoler pour chaque pixel [6, 33] :

$$\rho_0(z) = \frac{\rho_1^{\frac{T_{E1}}{T_{E2}} + 1}}{\rho_2^{\frac{T_{E1}}{T_{E2}}}} \quad (2.10)$$

Finalement dans la même géométrie, nous effectuons la même mesure ρ_{ref} pour un échantillon d'eau pure ; nous remarquons que le signal décroît en s'éloignant du centre de l'aimant (voir figure 2.21.b) dû à un filtrage de la bande passante de l'antenne. Considérer ρ_0/ρ_{ref} permet de faire disparaître cette inhomogénéité et d'obtenir une donnée physique de l'échantillon : le ratio entre le volume d'eau et le volume total de l'échantillon $\frac{\rho_0}{\rho_{ref}} =$

$$\frac{V_{eau}}{V_{total}}.$$

De l'équation 2.10, nous déduisons que la détermination de la densité de protons sera très mauvaise quand ρ_2 est proche de 0 ; le second écho de spin est mesuré environ 10 millisecondes après le pulse 90° . La séquence double écho ci-dessus n'est donc performante que pour des matériaux dont $T_2 > 5$ ms. De même dans les zones de l'échantillon où le signal est très faible, l'extrapolation amplifie le bruit et donne des valeurs erronées. Ainsi sur la figure 2.21 (b) nous remarquons que ρ_0 a un pic d'eau au dessus de $z = 2$ cm, alors que le signal diminue pour ρ_1 et ρ_2 . Dans la suite nous filtrons les données des transformées de Fourier et ne retenons que les valeurs au dessus de 4 fois le bruit σ mesuré entre $z = -4$ et -3 cm.

2.3.3 Mesure du profil de concentration en particules

2.3.3.1 Temps de relaxation et fraction volumique en particules

L'eau a un temps de relaxation de 2.5 s en masse, d'environ 450 ms dans un empilement de billes de verre de $260\mu m$ compactées à 63% et de 150 ms dans une suspension de Ludox à $\psi = 10\%$. Plus la surface de contact entre l'eau et les éléments solides est importante plus la relaxation est rapide.

Après une impulsion 180° , l'aimantation verticale s'inverse et retourne à l'équilibre suivant une loi exponentielle : $s(t) = M_0 (1 - 2 \exp(-t/T_1))$ La relaxation du signal s peut s'expliquer localement par une diffusion dans le volume d'eau et la relaxation accélérée au contact de la surface solide [3, 4] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= D \Delta s - \frac{s - s_0}{T_{bulk}} \quad (\text{dans le volume}) \\ D \vec{n} \cdot \nabla s &= \varrho (s - s_0) \quad (\text{aux interfaces}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

où $D \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est le coefficient d'auto-diffusion de l'eau, $T_{bulk} \simeq 2.5$ s est le temps de relaxation de l'eau en volume, ϱ est la relaxivité de surface dépendante du matériau, et \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface orienté vers le volume liquide.

Le temps de relaxation est alors la valeur du mode propre le plus lent à relaxer. Nous pouvons ramener le pore a une taille caractéristique r . La diffusion des molécules d'eau est

rapide devant la relaxation surfacique quand $\frac{\rho r}{D} \ll 1$ [51, 16, 19, 26], alors la relaxation est limitée par la surface disponible et :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{bulk}} + \frac{\rho S}{V} \quad (2.12)$$

où S est la surface de solide et V le volume d'eau. Le temps de relaxation d'un échantillon caractérise la surface spécifique de matière solide.

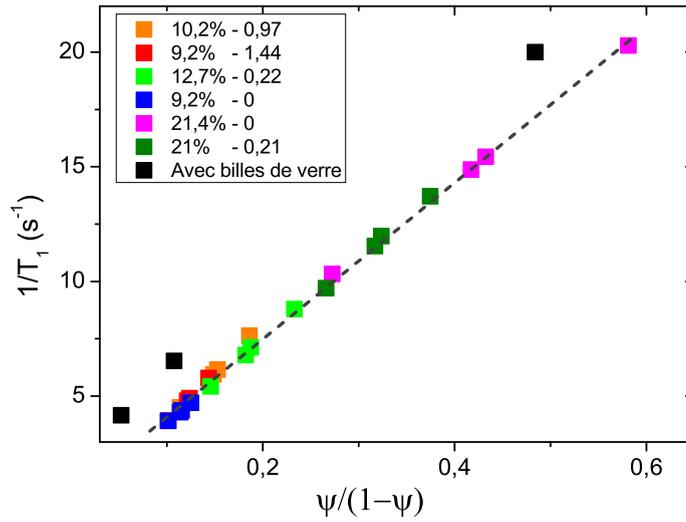


FIGURE 2.22 – Nous représentons $1/T_1$ en fonction de $\psi/(1-\psi)$ (où ψ est la fraction volumique). Le temps de relaxation T_1 est mesuré pour des suspensions et des gels de Ludox au cours du séchage, la légende indique la fraction volumique suivie de la concentration de NaCl en mol/L initiales. La ligne pointillée grise est un guide pour les yeux, une relation affine est attendue d'après l'équation 2.12. Les carrés noirs pour des suspensions de Ludox dans des empilements de billes de verre (sans séchage) s'écartent des autres mesures, mettant en évidence la nécessité de tenir compte de la contribution des billes de verre dans la relaxation de surface.

Pour le Ludox, la taille des particules est de 20 nm, donc, pour une fraction volumique $\psi = 5 - 33\%$, la distance entre particules est de l'ordre de $a/2 * \left((0.6/\psi)^{1/3} - 1 \right) \simeq 13 - 2$ nm. D'après la figure 2.22, $\rho \sim 10^{-7}$, donc $\frac{\rho r}{D} \sim 10^{-6} \ll 1$. L'équation 2.12 peut donc s'appliquer. Dans le cas de particules dans de l'eau $S/V \propto \psi/(1-\psi)$. Nous mesurons donc le temps de relaxation pour différents échantillons de Ludox dont ψ varie au cours du séchage ce qui diminue la quantité d'eau et laisse la surface de particules inchangée. Certains de nos échantillons préparés avec du sel gélifie (voir section 2.1.1.2 page 38), cependant l'équation 2.12 est bien vérifiée sur une large gamme (voir figure 2.22). Le temps de relaxation T_2 devrait évoluer suivant les mêmes principes que T_1 . Cependant la corrélation entre T_2 et la fraction volumique ψ est plus bruitée que celle avec T_1 , en effet T_2 est plus sensible aux inhomogénéités de champ magnétique (voir Figure 2.23). En outre

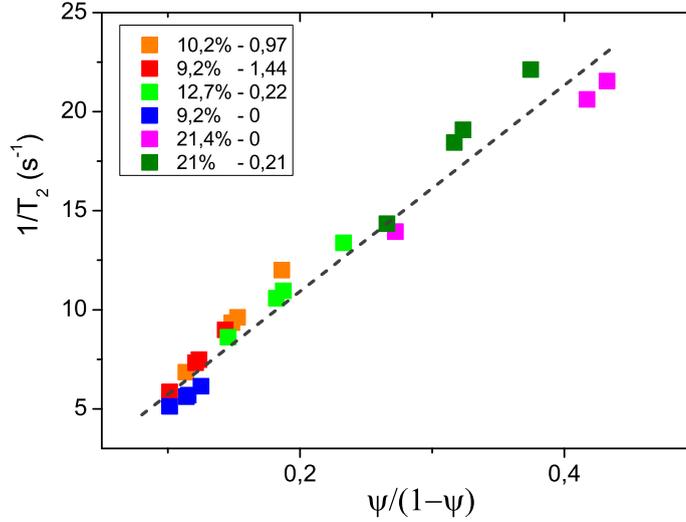


FIGURE 2.23 – Nous représentons $1/T_2$ en fonction de $\psi/(1-\psi)$ (où ψ est la fraction volumique). Le temps de relaxation T_2 est mesuré pour des suspensions et des gels de Ludox au cours du séchage, la légende indique la fraction volumique suivie de la concentration de NaCl en mol/L initiales. La ligne pointillée grise est un guide pour les yeux, une relation affine est attendue d’après l’équation 2.12. L’identification de la concentration par le temps de relaxation T_2 est moins bonne que par T_1

les relaxations diffèrent pour T_1 et T_2 ainsi $T_2 < T_1$. Or, avec notre appareil, les temps des séquences IRM sont de l’ordre de 10 ms, avec T_2 nous risquons d’avoir des difficultés d’acquisition à forte fraction volumique. Nous choisissons donc d’utiliser uniquement T_1 comme temps de relaxation dans nos expériences.

Nous souhaitons étudier le séchage de ces suspensions dans des empilements de billes de verre. Les billes de verre d’un diamètre de $260 \mu\text{m}$ sont 13000 fois plus grandes que les particules de Ludox, la surface spécifique ajoutée est donc négligeable. Comme constaté sur la figure 2.22, le temps de relaxation est significativement plus petit que pour la même suspension seule. La contribution des billes de verre à la relaxation n’est pas négligeable. En effet, la nature des surfaces et leur capacité à perturber les molécules d’eau détermine la relaxivité ; nous en déduisons que les billes en verre recyclé affectent plus la relaxation par unité de surface que le Ludox.

Contrairement au Ludox, les billes de verre forment des pores de taille caractéristique $r \simeq 260/6 \simeq 45 \mu\text{m}$. Ainsi $\frac{\rho a}{D} \simeq 2.5$, la diffusion joue donc un rôle non négligeable dans la détermination du temps de relaxation. Il est difficile de faire des empilements de bille de verre à des fractions de compaction très éloignées. Cependant entre $\psi \simeq 50 - 70\%$, la relation de l’équation 2.12 affine est acceptable (voir figure 2.24). Le temps de relaxation semble bien dépendre de la surface spécifique.

Pour explorer une plus grande gamme de surfaces spécifiques, nous mesurons T_1 localement suivant l’axe z de l’échantillon cylindrique au cours du séchage, ainsi la surface de

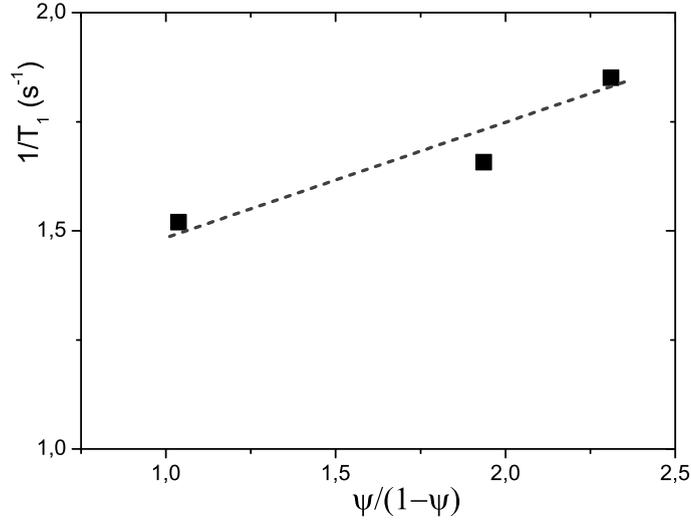


FIGURE 2.24 – Nous représentons $1/T_1$ en fonction de $\psi/(1-\psi)$ (où ψ est la fraction volumique en bille de verre), pour 3 empilements de billes saturés en eau. La ligne pointillée grise est le fit linéaire, une relation affine est attendue d’après l’équation 2.12.

bille reste constante mais le volume d’eau diminue. Nous observons que la relation affine entre $1/T_1$ et la surface spécifique ne tient plus (Insert de la figure 2.25). En considérant l’équation 2.12, nous traçons $(1/T_1 - 1/T_{bulk}) \phi_{eau} = \rho S$ en fonction de la saturation $\phi_{eau} = \frac{V_{eau}}{V_{total}}$. Or $S = \frac{S_{bille}}{V_{total}}$ est la surface spécifique de bille qui accélère la relaxation. Nous constatons (figure 2.25) que la surface diminue avec la désaturation de l’empilement de bille. La surface démouillée de billes est non négligeable et doit être prise en compte dans la contribution des billes de verre au temps de relaxation. Pour la suite, nous choisissons une forme analytique particulière qui fitte raisonnablement la surface mouillée :

$$\rho S(\phi_{eau}) = 0.65 - \frac{0.065}{\phi_{eau} + 0.1} \text{ m/s} \quad (2.13)$$

Finalement, dans le cas d’un empilement de billes de verre initialement saturé d’une suspension de Ludox, pour connaître la distribution en Ludox dans le milieu poreux, nous considérons que les effets de surface des billes de verre et des particules sont indépendants. Alors, la dynamique de l’équation 2.11 est valable et le temps de relaxation diminue en fonction des contributions des deux types de surface :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{bulk}} + \frac{\rho_{bille} S_{billes \text{ mouillées}}}{V_{eau}} + \frac{\rho_{part} S_{part}}{V_{eau}} \quad (2.14)$$

Nous notons $\phi = \frac{V_{eau}}{V_{pore}}$ la saturation en eau, volume d’eau sur le volume de pore ; $\omega = \frac{V_{pore}}{V_{total}}$ la porosité ; $\chi = \frac{V_{part}}{V_{pore}}$ la fraction volumique des pores occupée par des particules. Nous

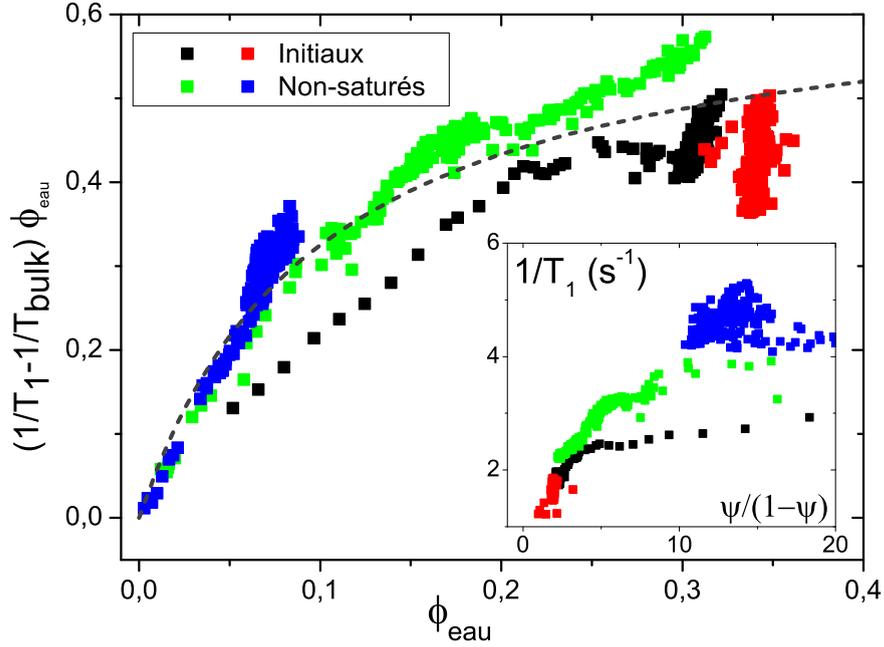


FIGURE 2.25 – Pour deux échantillons, initialement saturés puis partiellement séchés, nous mesurons localement $(1/T_1 - 1/T_{bulk}) \phi_{eau}$, soit la réécriture de l'équation 2.12 pour obtenir le terme constant ρS . Dans les empilement de verre non-saturé ainsi que dans la partie non saturé d'un échantillon initial, ρS n'est pas constant, la surface mouillée des billes diminue donc avec la saturation locale. La courbe pointillée grise a une équation analytique 2.13 qui représente raisonnablement ces variations. En insert, $1/T_1$ ne suis pas une relation affine en fonction de $\psi/(1 - \psi)$ quand les milieux sont non saturés.

considérons que $S_{billes\ mouillées}$ dépend de la saturation du milieu poreux en liquide (eau + particules) suivant la même relation 2.13 que pour de l'eau pure, c'est-à-dire $S(\phi, \chi) = S(\phi + \chi, 0)$. L'équation 2.14 s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_{bulk}} + \frac{\rho_{bille} S(\phi + \chi)}{\omega \phi} + \alpha \frac{\chi}{\phi} \\ &\simeq \frac{1}{T_{bulk}} + \frac{1}{\omega \phi} \left(0.65 - \frac{0.065}{\omega(\phi + \chi) + 0.1} \right) + \alpha \frac{\chi}{\phi} \end{aligned} \quad (2.15)$$

où $\alpha \simeq 35.23 \text{ s}^{-1}$ est la constante calibrant la contribution des particules de Ludox (établi par un fit des données de la Figure 2.22).

En combinant la mesure locale de la quantité d'eau ϕ et le temps de relaxation T_1 , nous pouvons calculer la distribution de particules χ dans l'échantillon en résolvant une équation du second degré. Nous pouvons également en déduire la fraction volumique de particules dans le liquide $\psi = \frac{V_{part}}{V_{liq}} = \frac{\chi}{\chi + \phi}$. Dans la section précédente nous avons décrit la séquence IRM permettant l'acquisition du profil de quantité d'eau suivant l'axe z . Dans

la section suivante nous détaillons la séquence IRM pour le profil T_1 .

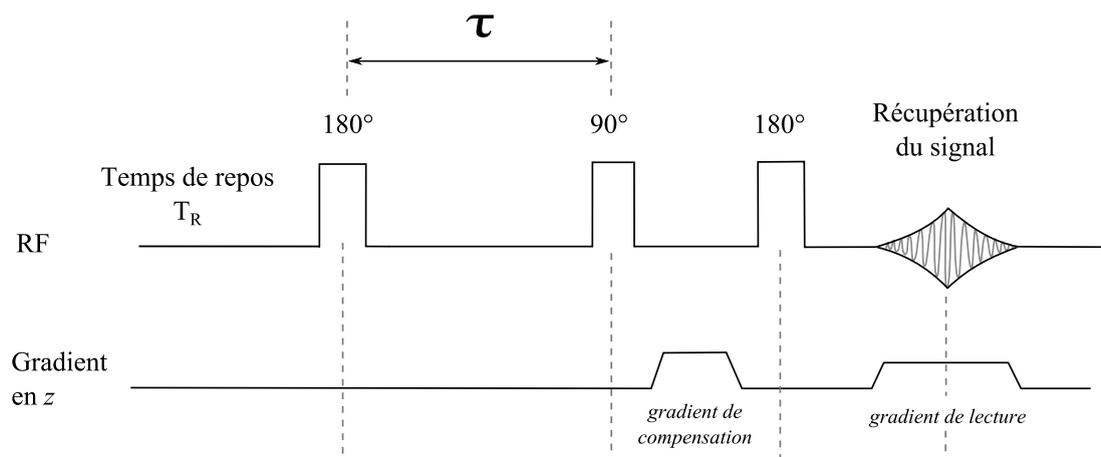


FIGURE 2.26 – Schéma de la séquence "profil T_1 " utilisée pour déterminer le profil de temps de relaxation T_1 suivant z . Elle est répétée 128 fois pour chaque valeur de τ , pour accumuler du signal, séparées par un temps de repos T_R .

2.3.3.2 Profil de temps de relaxation

Nous souhaitons donc mesurer le temps de relaxation T_1 , c'est-à-dire le temps caractéristique nécessaire à l'aimantation des protons pour revenir à son équilibre M_0 le long de l'axe z . Pour se faire nous effectuons une impulsion 180° qui change l'aimantation en $-M_0$, ensuite nous mesurons l'aimantation verticale M_z par une impulsion 90° à différents intervalles τ . Nous spatialisons le signal de la même façon que pour le profil de saturation en eau à l'aide d'un gradient d'aimantation (voir figure 2.26). Ainsi le réglage des paramètres est très proche de celui de la séquence double écho de spin. Nous souhaitons avoir la même définition spatiale pour combiner les données de saturation et de temps de relaxation locale ($\Delta z = 8$ cm et $\delta z \simeq 0.3$ mm). Pour chacun des n délais entre l'inversion (impulsion 180°) et le retour à l'équilibre, nous obtenons donc un profil spatial ρ_i (voir figure 2.27) (b)). A chaque position z correspond un temps de relaxation T_1 à déterminer. Nous fittons les n valeurs par une relaxation exponentielle $A + B \exp(-t/T_1)$. Nous obtenons ainsi un profil spatial de temps de relaxation T_1 .

Il est important que le traitement des données aboutissant à la détermination du profil de temps de relaxation soit robuste. Si les valeurs ρ ont un bruit $\delta\rho$, l'impact δT_1 sur la valeur du temps de relaxation varie suivant les délais. L'intérêt est double de savoir avec quelle précision nous avons déterminé la valeur T_1 : pour estimer l'incertitude sur nos données et également pour pouvoir, avant l'expérience, choisir au mieux les délais en fonction du temps de relaxation typique attendu. Pour chaque délai, la solution parfaite donne :

$$\rho_i = A + B \exp(-\tau_i/T_1) \quad (2.16)$$

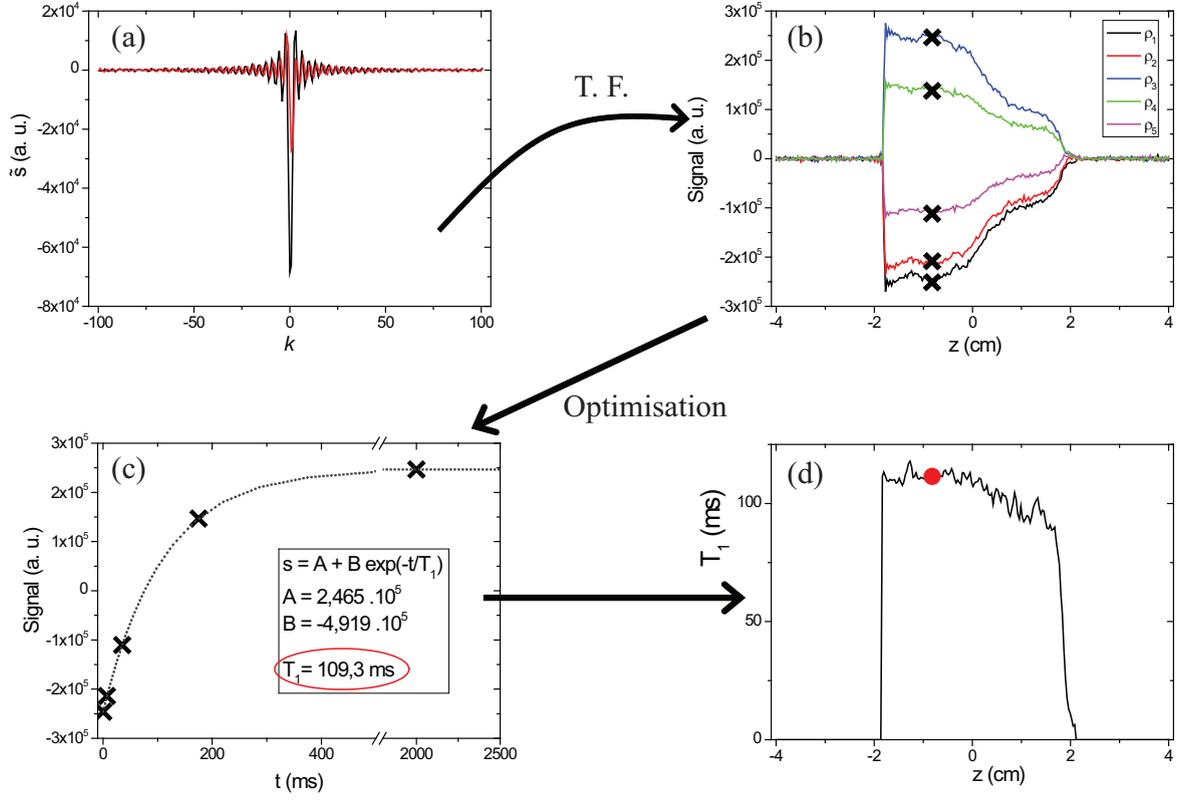


FIGURE 2.27 – Représentation du traitement de données pour l’obtention de la distribution de temps de relaxation suivant l’axe vertical z . Nous mesurons l’écho de spin dans le temps, ici l’écho après un délai de 7 ms (a), sachant que $k = \gamma_m G t$. L’aimantation transversale a deux composantes (x,y) représentées en rouge et noir, nous considérons l’aimantation complexe $M_x + iM_y$ et effectuons une transformée de Fourier inverse pour chacun des 5 délais (0.075; 7; 35; 175; 2000 ms (b). Nous représentons ici les parties réelles. Pour chaque valeur z , nous déterminons les paramètres optimaux pour fitter les 5 valeurs (croix dans (b)) par $A + B \exp(-t/T_1)$ (c). Les valeurs de T_1 forment ainsi un profil suivant l’axe z (d). Comme pour la séquence double écho, les données présentées sont pour un empilement de billes de verre de 4 cm de hauteur initialement saturé d’une suspension de Ludox à $\psi_0 = 10\%$ après 22 heures de séchage.

En notant $R = 1/T$, nous avons donc :

$$\rho_i + \delta\rho_i \simeq A + \delta A + (B + \delta B) \exp(-\tau_i(R + \delta R))$$

Finalement nous linéarisons pour des petites variations et résolvons algébriquement l’ajustement aux moindres carrés :

$$\min_{\substack{\delta R \in \mathbb{R} \\ \delta A \in \mathbb{C} \\ \delta B \in \mathbb{C}}} \sum_i \|\delta A + \delta B \exp(-\tau_i R) - B \tau_i \delta R \exp(-\tau_i R) - \delta \rho_i\|^2$$

La solution s’écrit : $\delta R = \sum_i a_i \delta \rho_i$ avec a_i dépendant de τ , R et B . Nous considérons que les mesures ρ_i sont toutes affectées d’un bruit de même écart-type σ , ainsi l’écart-type du bruit de R est $\sigma_{\delta R} = \sigma \sqrt{(\sum_i a_i^2)}$. D’autre part, $\sigma_{\delta T_1} = T_1^2 \sigma_{\delta R}$.

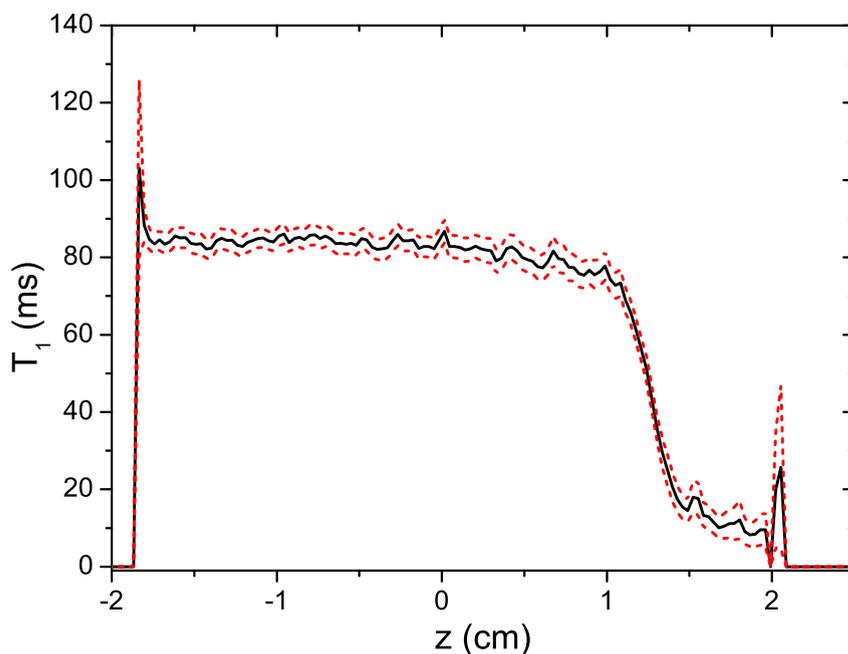


FIGURE 2.28 – Le profil de temps de relaxation T_1 est encadré par $\pm 1.96 \sigma_{\delta T_1}$, correspondant à un intervalle de confiance de 95%. La liste des délais est [0.075; 2; 10; 50; 2000] ms, ce qui permet une bonne précision sur la zone $z = 1 - 2$ cm où $T_1 \simeq 10$ ms. Par contre la précision est moindre au delà de 90 ms, ce que montre le pic du 1^{er} point du profil vers 100 ms et son encadrement entre 130 et 85 ms. Les données présentées sont pour un empilement de billes de verre de 4 cm initialement saturé d’une suspension de Ludox à $\psi_0 = 10\%$ après 46 heures de séchage.

Dans le traitement des données, nous pouvons donc estimer la précision de la valeur T_1 en considérant que le bruit sur les mesures est indépendant de la position z , nous utilisons le bruit σ mesuré dans la zone sans échantillon ($z = -4$ à -3 cm). Nous pouvons ainsi tracer un intervalle de confiance à 95% : $T_1 \pm 1.96 \sigma_{\delta T_1}$ (voir figure 2.28). Si le bruit sur les données (dépendant de l’accumulation du signal et de la quantité d’eau) est faible et les délais de la séquence choisis judicieusement, alors le bruit du profil T_1 sera faible.

Le choix des délais d’attente τ est déterminant pour la détermination du temps de relaxation. La principale contrainte est le temps d’acquisition : Si on a n temps τ pour une durée d’acquisition acq comparable à la séquence double écho on aura moins de acq/n temps d’acquisition par profil ρ_i . Nous fixons toujours un délai le plus court possible 0.075 ms et un délai très grand devant le temps de relaxation (2 secondes dans l’exemple de la figure 2.27 où $T_1 \simeq 120$ ms). L’idée générale est de déterminer A et B de l’équation 2.16 avec $t = 0^+$ et $t = +\infty$, et d’utiliser des valeurs intermédiaires pour T_1 . En pratique A , B et T_1 sont déterminés par un fit aux moindres carrés.

Pour établir les délais avant l’expérience, nous devons faire une estimation préalable de la gamme de temps de relaxation de l’échantillon. En effet pour un choix de délais nous

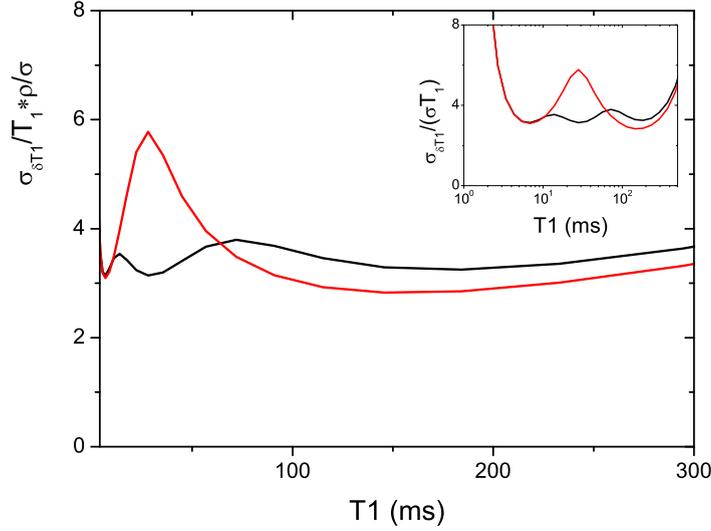


FIGURE 2.29 – Comparaison de l’erreur induite $\sigma_{\delta T_1}$ par le traitement de données déterminant T_1 à partir des profils de récupération du signal ρ (bruit σ). Le temps de relaxation est estimé entre 10 et 175 ms, nous comparons une répartition linéaire des délais [0.075; 7; 91; 175; 2000] ms celle une logarithmique [0.075; 7; 35; 175; 2000] ms. L’insert montre les mêmes données avec l’axe T_1 logarithmique. La répartition linéaire est moins adapté autour de $T_1 = 15 - 50$ ms.

pouvons calculer $\frac{\sigma_{\delta T_1}}{T_1} \frac{\rho}{\sigma}$. Dans l’exemple de la figure 2.29, nous savons que le temps de relaxation T_1 évoluera entre 175 et 10 ms au cours du séchage. Nous pouvons alors comparer une répartition de 5 délais espacés linéairement ou logarithmiquement. En moyenne les 2 répartitions sont comparables, cependant la répartition linéaire conduit à une moins bonne estimation de T_1 dans la plage de $T_1 \simeq 15 - 50$ ms de manière significative. Vers $T_1 = 28$ ms, le bruit est amplifié d’un facteur 6; la répartition logarithmique maintient un facteur entre 3 – 4 sur l’ensemble de la gamme d’intérêt. Nous utilisons 6 délais, si des hétérogénéités du matériaux ou notre méconnaissance de son évolution nous conduisent à considérer une plus large gamme de T_1 . De façon générale, nous avons choisi de nous limiter à 5 – 6 délais par séquence et une accumulation de 128 – 512 fois. Nous choisissons toujours des répartitions logarithmiques des délais en plus des délais extrêmes à 0.075 et 2000 ms.

Nous souhaitons utiliser le temps de relaxation pour connaître la concentration en microgels. Mais la détermination de la fraction volumique par le temps de relaxation nécessite une forte influence des particules sur T_1 . Sur la figure 2.30, le temps de relaxation des suspensions reste très proche de celui de l’eau. En outre, l’influence de l’empilement de bille de verre est significativement plus important. Ainsi, la faible dépendance du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique en microgels est comparable au bruit et ne permet pas d’obtenir de façon satisfaisante son évolution au cours du séchage; pour les microgels nous aurons uniquement l’information sur la distribution en eau dans l’échantillon.

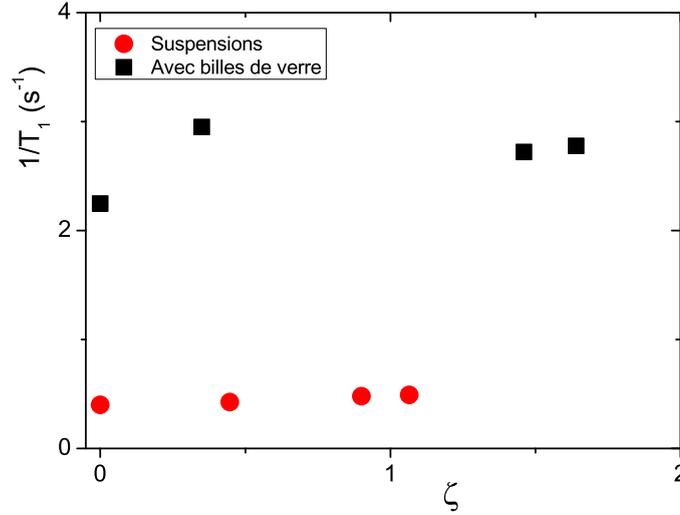


FIGURE 2.30 – Nous représentons $1/T_1$ en fonction de la fraction volumique ζ ; une suspension seule, d'une même synthèse (cercles rouges) ; une suspension de microgels dans un empilement de billes de verre et différentes synthèses (carrés noirs). $\zeta = 0$ correspond à l'eau pure.

2.4 Imagerie par Synchrotron X

Nous avons observé un échantillon par tomographie aux rayons X synchrotron grâce à la collaboration de Peng Zhou (stagiaire de Master) et de Nima Shokri (chercheur à l'université de Manchester). Le synchrotron Advance Photo Source aux Etats-Unis dispose d'une source monochromatique de rayon X (25 KeV). Nous fixons le temps d'acquisition à 1.13 seconde pour une image 2D (4.9 mm x 3.6 mm) , ce qui conduit à une durée totale de 2 heures, car nous mesurons en 7 sections suivant la hauteur pour un échantillon de 2.5 cm. La résolution est de $3.5 \mu\text{m}$ dans les 3 dimensions.

Les rayons X sont absorbés partiellement par la matière. Typiquement plus un matériau est dense plus il absorbe les rayons X. En éclairant une face d'un échantillon nous mesurons une carte 2D des photons non absorbés. En faisant tourner l'échantillon sur son axe et en répétant l'opération, il est alors possible de reconstruire la carte 3D des différentes absorptions, correspondant aux différents matériaux. La résolution de quelques micromètres permet de visualiser des milieux poreux.

Nous observons avant et après séchage un tube de section carré de 1 mm et de 2.5 cm de haut rempli de billes de verre ($106 - 125 \mu\text{m}$) frittées et saturées d'une suspension de Ludox à la fraction volumique initiale $\psi_0 = 5\%$. Les résultats sont détaillés page 89 du Chapitre 3, nous présentons ici le traitement des données à partir des images 3D reconstruites.

Pour comparer les données, nous faisons une rotation 3D des images (à l'aide du logiciel ImageJ et du plugin "untilt") pour obtenir des reconstructions des états initial et final qui se superposent au voxel près. Initialement le contraste entre les billes de verre et le fluide est très grand, nous identifions sans ambiguïté les voxels de billes de verre et ceux des pores

(voir Figure 3.19.a page 92) . Après séchage, le contraste entre le dépôt de particules et les billes de verres est faible, par contre la région des pores vides est nettement identifiable.

Dans notre analyse d'image, nous pouvons dans un premier temps assimiler le Ludox et les billes de verre à la matrice poreuse finale. Les nuances de gris entre la zone compactée et les billes de verre sont très proches et ne permettent pas de les distinguer. Mais l'alignement au voxel près entre l'image initiale et finale permet de déterminer les positions des billes de verre à partir de l'état initial et d'en déduire que les voxels supplémentaires occupés par du solide à l'état final sont les dépôts de Ludox (voir figure 3.19.b et c). Nous avons donc, les voxels occupés par les billes de verre, le fluide initial, les dépôts de Ludox et l'air (voir Figure 3.19.d).

Pour un voxel appartenant à une phase (billes, pores initiaux, dépôts de Ludox, pores finaux), nous calculons le diamètre de la plus grande sphère entièrement incluse dans cette phase et contenant ce voxel, sans que celui-ci ne soit nécessairement au centre de la sphère. Nous avons réalisé ce traitement de données dans ImageJ à l'aide du plugin "BoneJ" et de la fonction "thickness". Le diamètre minimum mesuré est de 2 fois la résolution (de $3.5 \mu m$). Nous obtenons une description 3D où nous associons à chaque voxel la valeur du diamètre de la plus grande sphère.

Chapitre 3

Milieux poreux 3D

Sommaire

3.1	Liquide pur	72
3.1.1	Comportement macroscopique	72
3.1.2	Distribution dans l'échantillon	74
3.1.3	Entrée de l'air	77
3.2	Particules rigides	80
3.2.1	Transport du café	80
3.2.2	Transport du Ludox à faible fraction volumique	82
3.2.3	Changement de la structure des pores	89
3.2.4	Ludox à forte fraction volumique	97
3.3	Gel de particules rigides	100
3.3.1	Gel saturant un milieu poreux	100
3.3.2	Gel seul	101
3.4	Particules molles	103
3.4.1	Résultats	103
3.4.2	Transport à faible fraction volumique	106
3.4.3	Fraction volumique élevée	111
3.4.4	Rétention d'eau	115
	Conclusion du chapitre	117

Dans ce chapitre, nous étudions le séchage de fluide dans un milieu poreux 3D, un empilement de billes de verre. Les observations dans ces échantillons opaques sont principalement effectuées à l'aide de l'IRM.

3.1 Liquide pur

Des expériences sur le séchage d'un milieu poreux initialement saturé d'un liquide pur ont été présentées au Chapitre 1. Toutefois nous avons fait des expériences avec des fluides purs (principalement de l'eau) pour vérifier les régimes de séchage attendus et établir une référence pour le séchage des suspensions de particules. En outre, nous utiliserons le comportement de fluide pur comme référence pour le séchage de suspensions de particules.

3.1.1 Comportement macroscopique

Nous suivons la masse d'eau dans un empilement de billes de verre saturé en eau suivant le dispositif décrit à la section 2.2.1.2 (p. 51) dans l'IRM à l'aide de la mesure de la teneur en eau détaillée section 2.3.1.2 (p. 57).

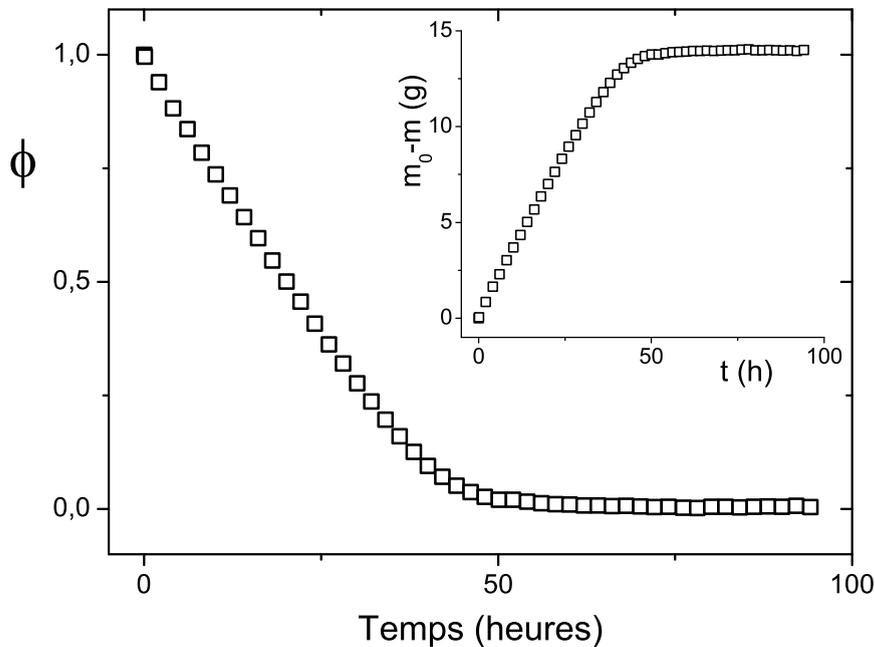


FIGURE 3.1 – Saturation moyenne (V_{eau}/V_{pore}) en fonction du temps de séchage pour un empilement de billes de verre initialement saturé en eau. En insert, la perte de masse $m_0 - m$ en fonction du temps ($m_0 = 14.05$ grammes). Le séchage complet dure 72 heures, ensuite la mesure IRM indique 0.06 g restant (soit une saturation de $4 \cdot 10^{-3}$) avec un écart-type de 0.02 g.

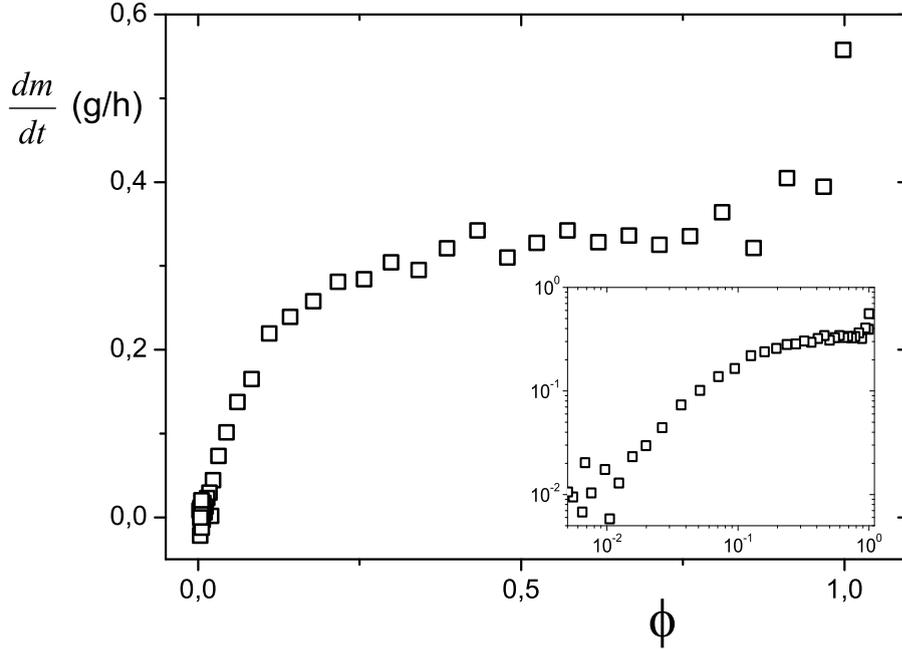


FIGURE 3.2 – Taux de séchage en fonction de la saturation moyenne. En insert, les axes sont logarithmiques. Le taux de séchage est constant jusqu'à une saturation d'environ 0.25, ensuite il décroît progressivement jusqu'à un facteur 30 à la fin du séchage.

L'échantillon possède initialement $m_0 = 14.05$ grammes d'eau et sèche en 72 heures, ensuite la mesure de teneur en eau indique un plateau à $m = 0.06 \pm 0.02$ g jusqu'à l'arrêt de la mesure à $t = 94$ heures. Nous négligeons cette eau résiduelle qui ne représente qu'une saturation de $4 \cdot 10^{-3}$ (voir figure 3.1). Pendant une grande partie du séchage, la perte de masse est proportionnelle au temps. Le taux de séchage $\frac{dm}{dt}$ est constant à environ 0.33 g/h jusqu'à une saturation de $\phi = 0.25$; c'est-à-dire que 75% de l'eau s'est évaporé à vitesse constante. Ensuite le taux de séchage diminue jusqu'à la désaturation complète du milieu poreux (voir figure 3.2). Entre $\phi = 0.2$ et 0.02, le taux de séchage est divisé par un facteur 10.

Le taux de séchage est constant pendant la désaturation du milieu poreux, il est donc imposé par les conditions extérieures. Nous pouvons établir la vitesse d'évaporation V_e de l'équation 1.3 (p. 5) et en particulier une épaisseur δ de couche limite :

$$V_e = -\frac{1}{\rho_0 S_0} \frac{dm}{dt} = D \frac{n_{vap} - n_0}{\rho_0 \delta} \simeq 9.5 \cdot 10^{-8} \text{ m/s} \quad (3.1)$$

où la surface de l'échantillon est $S_0 = \pi (3.5 \cdot 10^{-2}/2)^2 = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, le taux de séchage $\frac{dm}{dt} = 0.33 \text{ g/h}$ et la densité de vapeur d'eau de l'air extérieur $n_0 = 0 \text{ g.m}^{-3}$. Nous obtenons ainsi $\delta \simeq 6.6 \text{ mm}$, du même ordre de grandeur que la hauteur du canal de 10mm où s'écoule

le flux d'air. Nous pouvons rapporter δ au milieu poreux. Dans l'échantillon, la diffusion est limitée par la porosité, nous négligeons la tortuosité, donc le coefficient de diffusion devient $D^* = \omega D$ et la longueur de diffusion $\delta^* = \omega \delta \simeq 2.24$ mm.

Remarquons que nous sommes dans une situation très différente du tube capillaire saturé en eau du chapitre 4. La taille des pores est $75 \mu m \ll \delta$. En effet, le taux de séchage est identique si la surface n'est pas entièrement mouillée mais possède des points d'eau dont l'espacement est très petit devant δ . Ainsi les considérations sur la forme précise de l'interface ne sont pas prises en compte dans cette configuration (voir Figure 1.3 p.6 du Chapitre 1) . Le maintien de cette vitesse V_e fixée par les conditions extérieures quand le milieu poreux se désature s'explique par sa capacité à alimenter la surface en eau quand celle-ci s'évapore ; et donc à maintenir la surface humide. D'après la section 1.3 (p. 13), la gravité étant négligeable, la vitesse maximale de l'écoulement induit par les effets capillaires s'écrit :

$$V_{cap} = \frac{2G(\phi)F(\omega)\gamma r}{\mu L} \quad (3.2)$$

où $r = 38 \mu m$ est la taille des pores et $G(\phi)$ représente la diminution de la perméabilité relative de l'eau avec la baisse de la saturation. $G(0.34) \simeq 2 \cdot 10^{-3}$, d'où :

$$V_{cap}(\phi = 1) = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} \gg V_e \simeq 10^{-7} \text{ m/s} \quad (3.3)$$

Nous sommes bien initialement dans le régime de rééquilibrage capillaire. Lorsque l'échantillon se désature, la section liquide à la surface se réduit de S_0 à ϕS_0 , la vitesse d'écoulement dans le milieu poreux pour fournir la même quantité d'eau $\frac{dm}{dt}$ augmente et nous considérons la vitesse :

$$V_e(\phi) = \frac{V_e}{\phi} \quad (3.4)$$

Pour $\phi = 0.2$, la perméabilité est plus faible : $G(0.2) \simeq 1.4 \cdot 10^{-3}$ soit $V_{cap} \simeq 3.6 \cdot 10^{-7}$ m/s et $V_e(\phi = 0.2) \simeq \frac{V_e}{0.2} \simeq 5 \cdot 10^{-7}$ m/s, donc :

$$V_{cap}(\phi = 0.2) \simeq V_e(\phi = 0.2) \quad (3.5)$$

V_e et V_{cap} deviennent du même ordre de grandeur. En outre, le réseau de films d'eau a un seuil de percolation, en dessous de $\phi_c \simeq 0.1$ le réseau d'eau se déconnecte, ce qui empêche la remontée de l'eau vers la surface. Ainsi le taux de séchage diminue quand les rééquilibrages capillaires ne sont plus suffisants pour soutenir l'évaporation à la surface libre. Cependant V_e est une valeur moyenne en espace et en temps, la dynamique exacte de l'entrée d'air dans les pores se fait par à coups, comme nous le verrons à la section 3.1.3, et nous comparons donc ici les ordres de grandeurs et non l'écoulement exact dans le milieu poreux.

3.1.2 Distribution dans l'échantillon

Grâce à la mesure IRM de profil en teneur en eau nous pouvons observer plus finement le rééquilibrage capillaire et établir la progression d'un front sec dans l'échantillon.

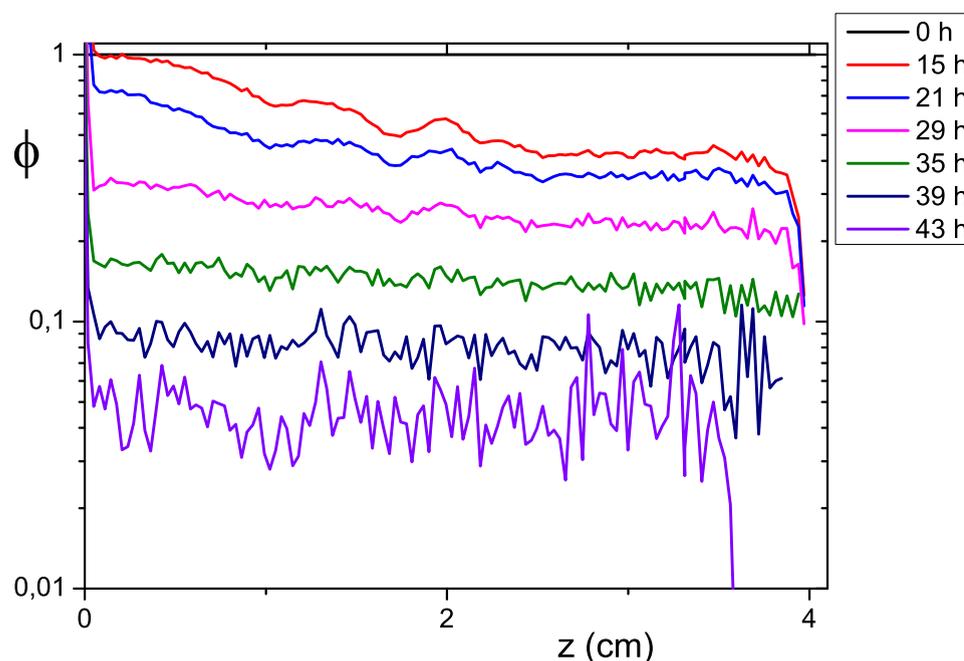


FIGURE 3.3 – Profils de saturation en eau suivant la position verticale z (tranche de 0.3 mm d'épaisseur) dans le milieu initialement saturé en eau. La surface libre est à $z = 4$ cm, le bas de l'échantillon à $z = 0$. Nous mesurons ce profil toutes les 2 heures pendant 4 jours, nous ne représentons ici que quelques profils par souci de clarté (temps indiqué en légende). Le séchage dure 72 heures, mais nous ne mesurons plus de signal avec cette méthode après 67 heures.

Le milieu poreux est initialement saturé en eau. Nous mesurons le profil en eau suivant l'axe z de l'échantillon ($L = 4$ cm) toutes les 2 heures avec une résolution de 0.3 mm (voir figure 3.3). L'air atteint le bas de l'échantillon après 16 heures. Ensuite la saturation est relativement homogène jusqu'à une saturation d'environ $\phi = 0.1$. Enfin il semble qu'une partie haute de l'échantillon soit complètement désaturée, un front sec progresse dans le milieu poreux. Remarquons que les inhomogénéités de saturation au début du séchage ($t = 15 - 21$ h), comme autour de $z = 2$ cm, sont certainement dues à des variations dans la compaction des billes de verre. La limitation de l'acquisition du signal et l'important signal sur bruit aux faibles saturations nous permet de suivre le séchage jusqu'à $\phi = 6 \cdot 10^{-3}$.

Durant la plus grande période de séchage, la distribution de l'eau est homogène dans l'échantillon. Ce qui signifie que la surface libre est toujours humide et que l'air vide les pores indifféremment de leur position en z . L'air dans les pores se sature en vapeur d'eau donc l'eau s'évapore principalement à la surface libre et le taux de séchage constant est fixé par les conditions extérieures. L'eau provient de toutes les positions de l'échantillon ; en effet $V_{cap} \gg V_e$, la vitesse des écoulements capillaires est donc très grande devant la vitesse de séchage. L'eau évacue les pores les plus grands en premier laissant les plus petits pores saturés et cela indépendamment de la position en z des grands pores, une fois que l'air est entré jusqu'au bas de l'échantillon. L'observation d'un plateau de saturation en

eau est en accord avec le modèle de rééquilibrage capillaire pendant la période de séchage à vitesse constante.

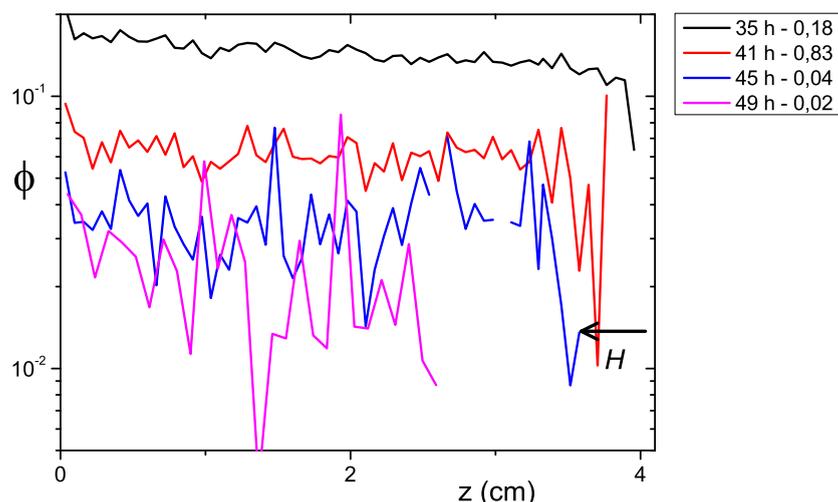


FIGURE 3.4 – Profils de saturation en eau suivant la position verticale z (tranche de 0.3 mm d'épaisseur) dans le milieu initialement saturé en eau (même expérience que celle présentée figure 3.3). Nous observons ici l'entrée du front sec H , qui se produit entre 35 et 45 heures, dans l'échantillon avec une résolution de 0.3 mm. La légende indique le temps de séchage ainsi que la saturation moyenne.

La diminution du taux de séchage est considérée être associée à la désaturation totale d'une partie de l'échantillon, un front sec de longueur H progresse. Ainsi l'eau ne s'évapore plus de la surface libre mais à une profondeur H , avant de rejoindre l'air extérieur elle doit diffuser sur une longueur $H + \delta^*$ relativement à δ^* précédemment. Le taux de séchage diminuera donc d'un facteur $\delta^*/(H + \delta^*)$ d'après l'équation 1.3 (page 5). Le taux de séchage diminue à partir de $\phi \simeq 0.25$ (voir figure 3.2), nous observons une entrée d'air mesurable par nos profils à partir de $\phi \simeq 0.2$ (voir figure 3.4). Malgré le bruit des profils par exemple pour $t = 49$ h, la saturation reste raisonnablement homogène dans la partie humide, l'absence de signal dans la partie haute de l'échantillon correspond donc à une zone sèche. A partir de $\phi_0 = 0.2$, nous mesurons H au niveau du dernier pixel ayant un signal supérieur au bruit (voir insert figure 3.5). Le front sec progresse lentement jusqu'à $\phi \simeq 0.05$ où il augmente rapidement vers 4 cm. La baisse du taux de séchage induite par l'augmentation de la longueur de diffusion $\delta^*/(H + \delta^*)$ est en très bon accord avec la baisse de taux de séchage $\frac{dm}{dt}$ avec la saturation (voir figure 3.5). Notons qu'un front sec de 2 pixels correspond à une diminution de 0.33 g/h à 0.25 g/h, ce qui est à la limite de notre résolution. La baisse du taux de séchage d'un facteur 10 est due à la progression d'un front sec et à l'augmentation de la longueur de diffusion pour la vapeur d'eau.

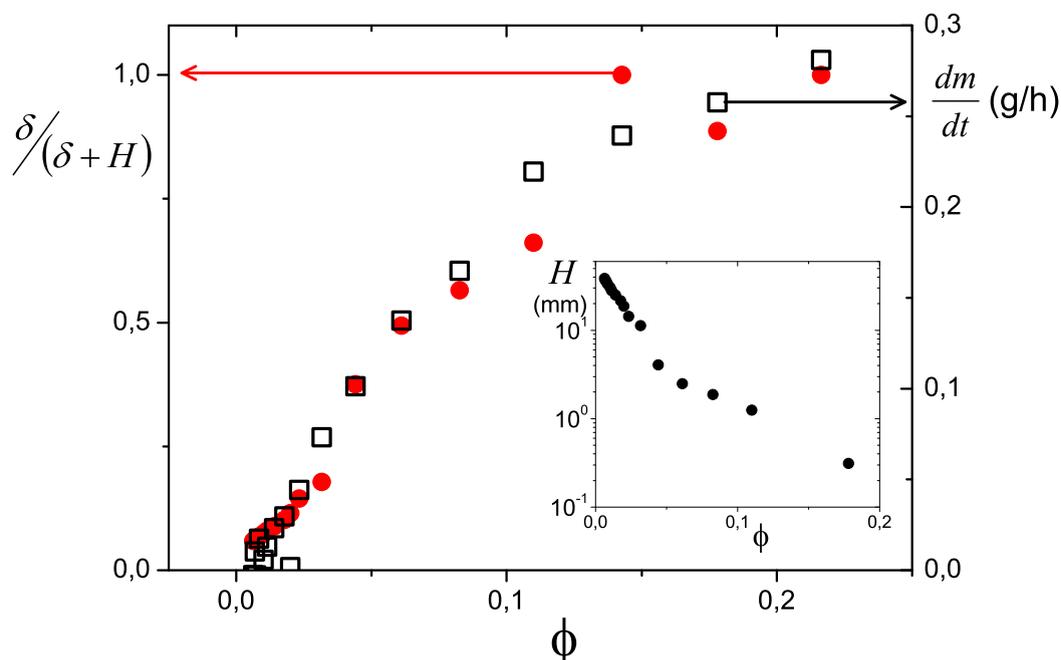


FIGURE 3.5 – A partir des profils de saturation en eau, nous mesurons le front sec H , présenté en fonction de la saturation en insert. $H + \delta^*$ est la nouvelle longueur de diffusion plus grande que la couche limite δ^* . Sur l'axe de gauche, $\delta^*/(H + \delta^*)$ (cercles) est l'évolution du taux de séchage attendue par l'augmentation de la longueur de diffusion ; sur l'axe de droite, les carrés représentent le taux de séchage. En axe des abscisses, la saturation est commune.

3.1.3 Entrée de l'air

L'air se répartit dans les pores en vidant d'abord les plus grands, selon les équilibres capillaires. Mais la question est souvent posée de savoir comment l'air se propage dans le milieu poreux et quelle est la dynamique des rééquilibres capillaires. L'eau va d'abord vider un pore de la surface, mais si un plus grand pore se trouve en profondeur, l'équilibre capillaire voudrait que ce grand pore se vide au profit du plus petit.

A l'aide du microscope confocal, nous observons le séchage d'un empilement de billes de verre ($106 - 125 \mu\text{m}$) initialement saturé d'un liquide pur (voir figure 3.6). L'air entre par invasions brusques dans un pore [54] accessible par la surface libre (flèche à 4 minutes). Mais ce pore n'est probablement pas le pore le plus grand du milieu poreux, ainsi lorsque l'air a accès à un pore en profondeur plus grand, un rééquilibre a lieu : le grand pore en profondeur se vide et le plus petit pore près de la surface se remplit à nouveau. Nous observons que ce pore est à nouveau saturé en liquide après 117 minutes. Quand le séchage est plus avancé, l'entrée d'air entre 244 et 249 minutes se fait directement dans des grands pores laissant du liquide au niveau de la surface libre. L'air forme un réseau connecté sur l'ensemble de l'échantillon et les grands pores sont directement vidés sans besoin de vider d'abord un pore près de la surface libre. Finalement les pores près de la surface se vident

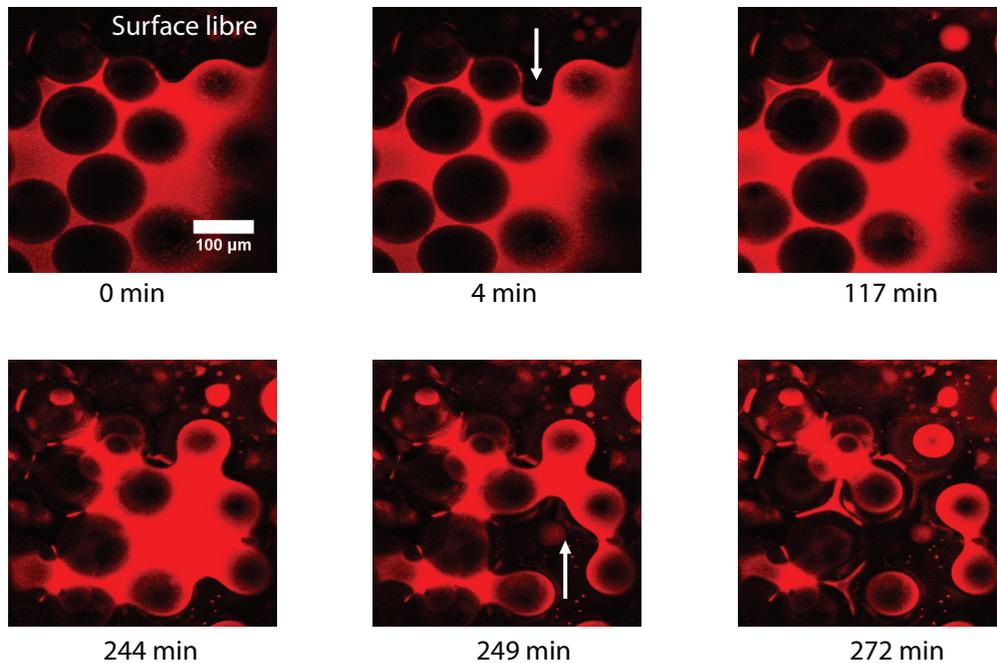


FIGURE 3.6 – Séchage d’un empilement de billes de verre ($106 - 125 \mu m$) dans un tube capillaire de section carrée ($1 \times 1 \text{ mm}$) de 1 cm de haut initialement saturé de décalin (huile de même indice de réfraction que le verre) et d’un agent fluorescent (Pyromethene 605). Nous enregistrons une image toutes les 4 minutes. Nous observons au microscope confocal l’évolution d’une section de l’échantillon proche de la surface libre. Le fluide apparaît en rouge, suivant l’intensité de la fluorescence, l’air et les billes de verre (sphériques) sont en noir.

également à 272 minutes, il reste des films d’eau à la jonction entre les billes de verre qui sont des petits pores.

Lors de la même expérience, nous avons imagé l’échantillon sur plusieurs plans focaux ce qui permet d’obtenir des informations 3D sur la répartition de liquide. Nous observons que les entrées d’air se font sous forme de digitation (voir figure 3.7). Des images espacées d’une trentaine de micromètres mettent en évidence le diamètre de ces doigts, en effet les cercles sont des zones où l’échantillon est saturé en liquide. Le diamètre de ce doigt est de la taille d’un pore. A $53.7 \mu m$ nous apercevons également des embranchements (flèches) absents à $0 \mu m$.

Ces résultats confirment le mécanisme de séchage décrit dans le chapitre 1 : les milieux poreux saturés en liquide pur sèchent donc principalement en respectant les équilibres capillaires ce qui provoque des écoulements vers la surface et un taux de séchage constant pendant une grande période. En outre, la baisse du taux de séchage est due à l’entrée d’un front sec et peut être mesurée très précisément par l’augmentation de la longueur de diffusion de la vapeur d’eau. Nous utiliserons ces résultats comme référence à la compréhension du séchage des milieux poreux saturés d’une suspension de particules.

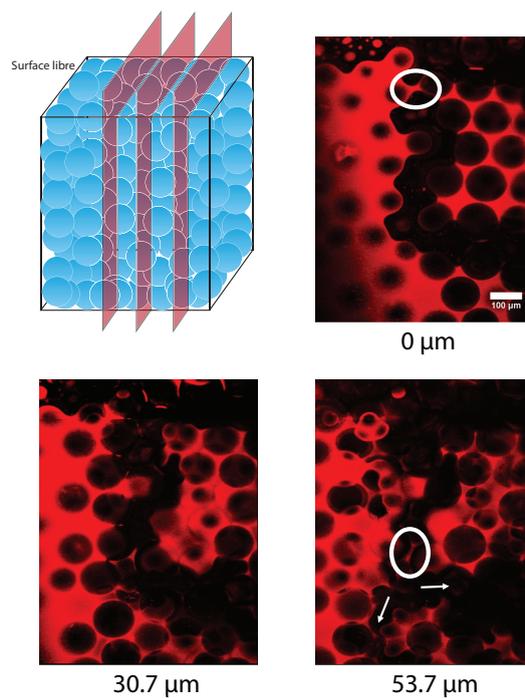


FIGURE 3.7 – Nous présentons des images confocal de la même expérience que celle présentée figure 3.6 à 216 minutes. Nous présentons ici un plus large champ d’observation en déplaçant le plan focal perpendiculairement à l’image initiale de 30.7 et 53.7 μm . Un doigt d’air s’étend de la surface libre sur plusieurs centaines de micromètres de profondeur. Le doigt d’air est moins visible à 53.7 μm , son diamètre se réduit souvent à un pore (bille de verre de 106 – 125 μm). Le fluide apparaît en rouge, suivant l’intensité de la fluorescence, l’air et les billes de verre sont en noir.

3.2 Particules rigides

3.2.1 Transport du café

Une expérience célèbre de séchage d'une suspension colloïdale consiste à sécher une goutte de café (voir section 1.4.2 p.28). Pour illustrer le transport des colloïdes lors du séchage 3D, nous utilisons également du café comme fluide interstitiel de notre milieu poreux.

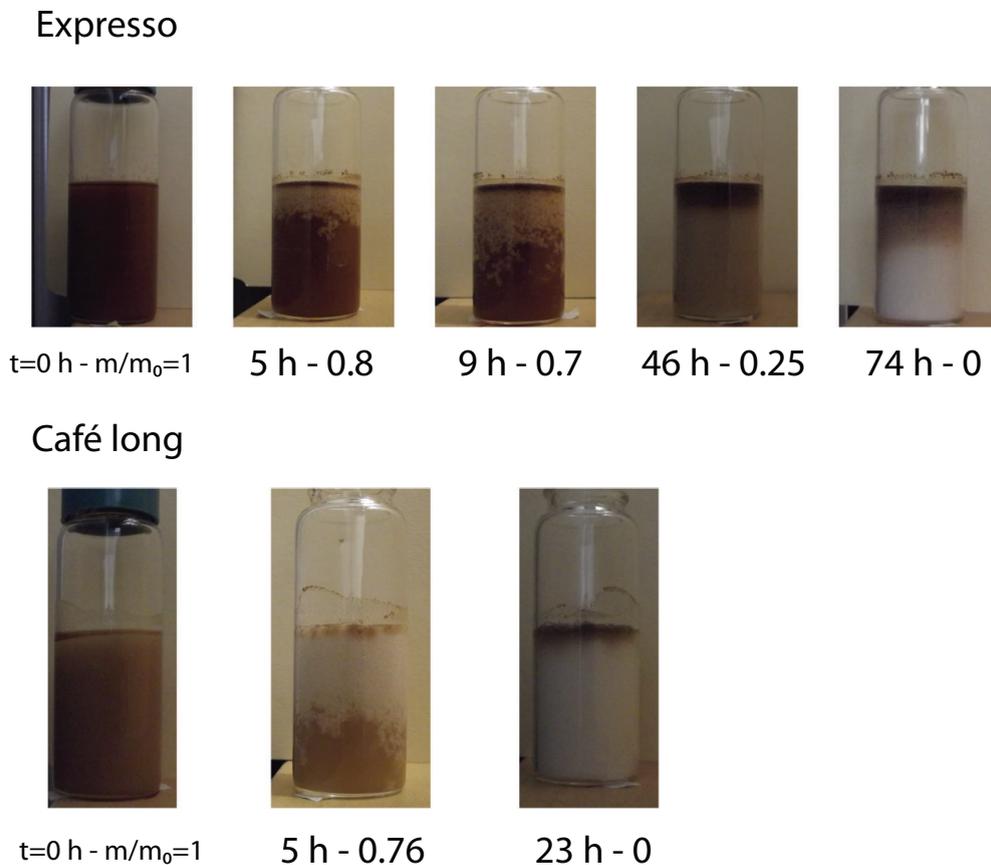


FIGURE 3.8 – Nous séchons à l'étuve (46°C) des empilements de billes de verre ($106 - 125 \mu\text{m}$) saturés de café, nous mesurons la masse et photographions les échantillons. Sur la 1^{ère} ligne, nous utilisons du café expresso (Venezia) de fraction volumique $\psi_0 = 3.5\%$. Sur la 2^{nde} ligne, nous utilisons du café long ($\psi_0 = 0.23\%$). Sous chaque image nous indiquons, le temps de séchage puis la saturation (masse d'eau sur masse d'eau initiale).

Nous saturons un empilement de bille de verre en borosilicate de $106 - 125 \mu\text{m}$ de 4 cm de hauteur avec du café expresso ou filtré et séchons les échantillons à l'étuve à 46°C (voir figure 3.8). Le café expresso a une fraction volumique en particules de $\psi_0 \simeq 3.5\%$. Après 5 – 9 heures de séchage, un front de désaturation délimite une zone en bas de l'échantillon totalement saturée en eau. En même temps, une couche noire de café se forme à la surface libre. Après 46 heures, le front de désaturation a atteint le fond de l'échantillon, la couleur devient relativement uniforme sauf dans une zone de 0.5 cm à la surface libre où la couleur

est très sombre. Le café a migré vers la surface. A la fin du séchage (74 heures), la moitié basse de l'échantillon est blanche, comme les billes de verre. Le café est complètement absent de cette zone. Dans la moitié haute, la couleur n'est pas homogène mais présente un gradient. Il est étonnant d'observer qu'après 46 heures, la partie basse de l'échantillon contient toujours du café alors que le séchage est déjà très avancée. Des particules migrent donc sur 2 centimètres, alors que la saturation moyenne de l'échantillon est inférieure à 0.25. Le café long est beaucoup plus dilué (prévu pour une tasse de 0.5 litre), nous estimons sa fraction volumique à $\psi_0 \simeq 0.23\%$. Après 5 heures, nous observons également un front de désaturation. A la fin du séchage, les particules sont accumulées dans le 1^{er} centimètre de l'échantillon, le reste des billes de verre ayant retrouvé sa blancheur d'origine. Sans que les conditions de séchage ne soient bien contrôlées, le temps de séchage total est plus rapide d'un facteur 3 que pour le café expresso. Dans les deux cas, nous observons un phénomène de transport ne laissant aucune particule en bas de l'échantillon. Le transport ne dépose pas systématiquement les particules au plus près de la surface libre. En effet, si c'était le cas, les très faibles fractions volumiques du café devraient permettre de compacter (à 60%) les particules sur une hauteur de 0.2 – 0.015 cm bien plus faible que les 2 – 0.5 cm observés.

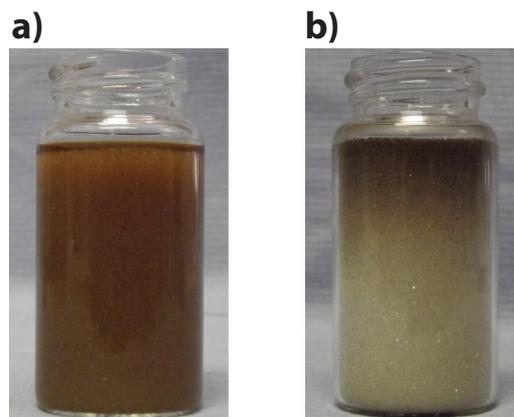


FIGURE 3.9 – Empilement de billes de verre ($257 \mu m$) identiques à ceux utilisés dans les expériences IRM saturé de café ($\psi_0 \simeq 5\%$); avant (a) et après (b) séchage à conditions ambiantes et convection naturelle. [25]

Nous réalisons une expérience similaire en utilisant des billes de plus grandes tailles ($\sim 250 \mu m$) identiques à celles des expériences IRM de la section suivante et en séchant à température ambiante. Nous observons le même phénomène de le transport des particules tandis que le séchage est plus lent et la fraction volumique en particule est plus élevée ($\psi_0 \simeq 5\%$) que dans la première série d'observation (voir Figure 3.9).

Ces expériences de séchage sur des milieux poreux saturés de café mettent en évidence une migration des particules vers la surface libre. Cependant ce phénomène n'est pas direct et plusieurs points sont étonnants. Tout d'abord, il est surprenant de constater que le bas de l'échantillon est parfaitement nettoyé de toute trace de café. En outre, dans la partie haute de l'échantillon, le café ne remplit pas les pores, mais le dépôt "décroit" progressivement, s'étendant ainsi sur une grande distance. Enfin, la concentration en café

semble ralentir significativement la cinétique de séchage. Pour comprendre les phénomènes physiques à l'œuvre nous choisissons un système mieux contrôlé et moins biodégradable que le café qui nous permettra de déterminer les mouvements de liquide et de particules et de les relier à la cinétique de séchage.

3.2.2 Transport du Ludox à faible fraction volumique

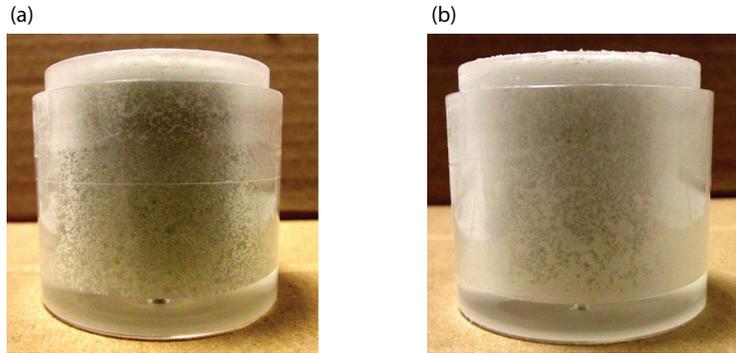


FIGURE 3.10 – Photographie des échantillons à la fin de l'expérience. Échantillon initialement saturé d'une suspension de Ludox à $\psi_0 = 10\%$ (a). Les pores de la partie haute (premier tiers) de l'échantillon sont blancs alors qu'ils sont vides en bas. Échantillon initialement saturé d'une suspension de Ludox à $\psi_0 = 33\%$ (b). Il n'y a pas de variation nette sur la hauteur de l'échantillon.

Dans cette partie, nous saturons des empilements de bille de 4 cm de hauteur avec des suspensions de Ludox à des fractions volumiques inférieures à 15%, car le transport des particules vers la surface semble absent à fortes fractions volumiques, comme une première observation le met en évidence (voir Figure 3.10). Nous présentons d'abord l'ensemble de l'analyse en nous focalisant sur l'expérience à $\psi_0 = 5\%$ avant de présenter les résultats pour l'ensemble des échantillons mesurés. Les échantillons sèchent suivant le protocole expérimental décrit section 2.2.1 (p. 50) et les mesures IRM permettent d'obtenir les profils de saturation en eau $\phi = \frac{V_{eau}}{V_{pore}}$, de distribution de particules $\chi = \frac{V_{part}}{V_{pore}}$ et de concentration en particules dans le fluide $\psi = \frac{V_{part}}{V_{part} + V_{eau}}$ (avec une résolution de 0.3mm, voir section 2.3 p.56).

Tout d'abord, nous voulons savoir si l'effet global du transport des particules vers la surface libre est également présent. Notons que la détermination de la quantité finale, donc sèche, de particules dans un pore est impossible par IRM, car le signal mesuré est celui de l'eau. A la fin de l'expérience, après 4 jours, il reste 1 gramme d'eau dans l'échantillon soit 8% de la masse d'eau initiale. Dans les zones de l'échantillon où le signal est devenu trop faible nous utilisons la dernière valeur avant que le signal ne soit de l'ordre du bruit, ce qui conduit $\chi > 1$ ou $\chi < 0$ (voir figure 3.11). Nous obtenons ainsi la distribution finale des particules χ_{final} (voir figure 3.12). Malgré le bruit sur les données (présentées ici sans aucun lissage), nous constatons que les particules ont bien migré de la moitié

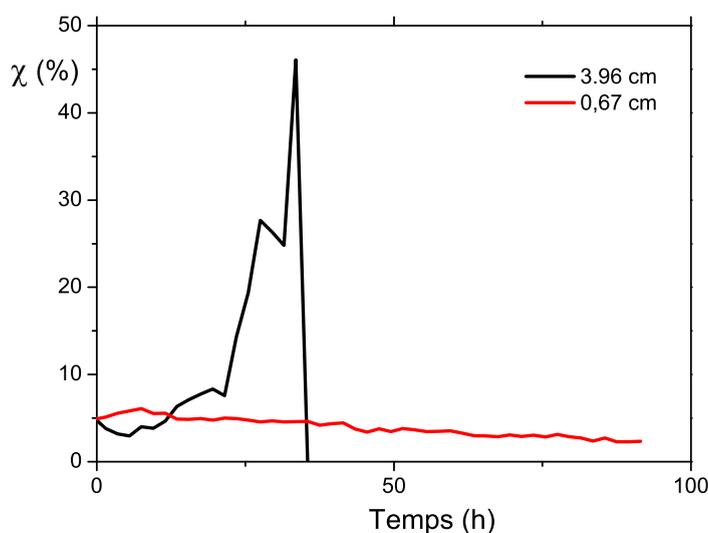


FIGURE 3.11 – Distribution de particules au cours du temps pour deux positions dans l'échantillon de particules dans le milieu poreux initialement saturé d'une suspension de particules rigides ($\psi_0 = 5\%$). En noir, position très proche de la surface, nous ne pouvons suivre la fraction volumique de particules que pendant 33 heures, ensuite $\chi < 0$. En rouge, position dans la moitié basse de l'échantillon, la fraction volumique est déterminée jusqu'à la fin de l'expérience. La surface libre est située à 4 cm.

inférieure vers la moitié supérieure de l'échantillon. La distribution forme un gradient de concentration : près de la surface 30% des pores est occupé par des particules, mais χ_{final} diminue rapidement à 10 – 15% à 1 cm de profondeur. Une telle répartition est qualitativement semblable à celle apparente pour le même échantillon saturé avec du café (voir figure 3.9).

Ce résultat suggère que l'effet observé pour le café est général : les particules colloïdales migrent vers la surface libre de l'échantillon. Cela rappelle l'effet "tâche de café", mais ici les particules ne s'accumulent pas strictement à la limite de l'échantillon, elles restent dispersées dans une relativement grande portion de l'échantillon.

Un tel transport des particules peut s'expliquer par les écoulements d'eau vers la surface libre pour compenser l'évaporation et par la faible diffusion des particules. Dès que l'eau s'évapore, les particules n'ont pas le temps de se redisperser de façon homogène dans le liquide car la vitesse de diffusion est plus petite que la vitesse des écoulements dus au séchage. Supposons que les rééquilibres capillaires provoquent un écoulement d'eau vers la surface libre comme pour le séchage d'un milieu poreux saturé d'eau pure, alors il y a une compétition entre l'advection et la diffusion des particules. D'après la section 1.1.4 du Chapitre 1 (page 8), nous avons $V_d \simeq 3 \cdot 10^{-9}$ m/s tandis que la vitesse de séchage varie dans nos expériences entre 10^{-6} et 10^{-7} m/s. Remarquons cependant que sur des plus faibles hauteurs, de moins d'1 mm, $V_d \simeq V_e$ et la diffusion joue un rôle significatif. A l'échelle de l'échantillon et étant donnée la résolution spatiale des mesures, le transport des particules peut être décrit comme purement advectif, même si les variations que nous

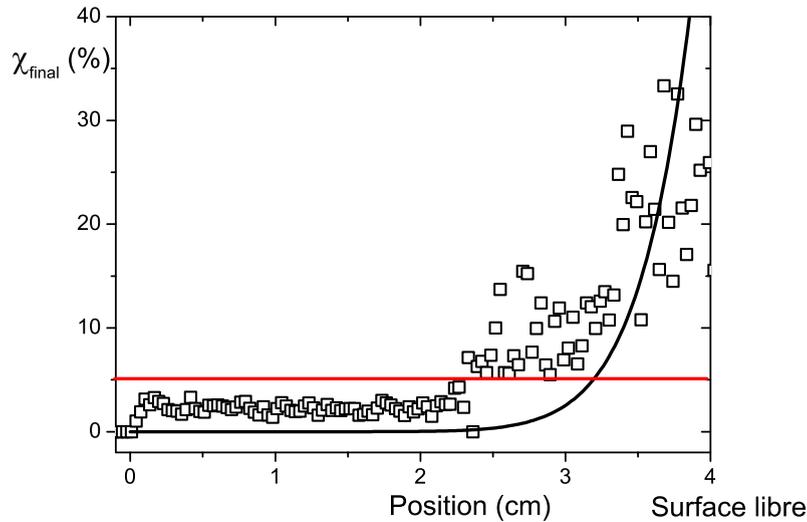


FIGURE 3.12 – Distribution finale (après 4 jours) de particules dans le milieu poreux initialement saturé d’une suspension de particules rigides ($\psi_0 = 5\%$). Le séchage se fait par la surface libre (à 4 cm) avec un flux d’air sec constant de 0.1 m/s. La ligne rouge indique la concentration initiale, la ligne noire est la solution analytique du modèle advectif (équation 3.10).

considérons comme abruptes dans notre analyse sont en réalité des transitions sur quelques millimètres (voir figure 3.13).

Pour comprendre comment la distribution de particules se forme, nous nous intéressons à la concentration en particules dans la phase liquide ψ (voir figure 3.13). La concentration reste faible ($\chi < 20\%$) dans la moitié basse de l’échantillon alors qu’elle dépasse à 60% dans une zone supérieure qui grandit avec le temps. Une telle concentration est proche de la fraction volumique de compaction pour des sphères monodisperses. Cette zone ne peut donc plus être considérée comme un fluide mais est une zone compactée. Un front de compaction z progresse dans l’échantillon. Remarquons que les pores ne sont pas saturés de cette suspension concentrée, seul le volume résiduel de liquide (eau + particules) atteint la compaction maximale, mais la porosité comprend un grand volume d’air.

Nous avons jusqu’à présent supposé que la suspension liquide se comporte comme l’eau pure et s’écoule vers la surface libre, nous observons maintenant la distribution d’eau. Dans la zone compactée, la saturation en eau est très faible (non nulle) mais sous cette région, elle reste relativement haute et homogène sur la hauteur de l’échantillon, avec une baisse continue avec le temps (voir figure 3.14). Un tel plateau de saturation diminuant uniformément avec le temps est semblable aux profils de saturation observés dans le cas où de l’eau seule sèche dans l’empilement de billes de verre (voir figure 3.3). Le phénomène de rééquilibrage est donc à l’œuvre ici avec la suspension de particules. En effet les caractéristiques du fluide impliqués se résument au ratio de la tension de surface sur la viscosité γ/μ . La tension de surface peut diminuer légèrement mais ne change pas d’ordre de grandeur. Nous avons mesuré la viscosité des suspensions de Ludox en fonction de la fraction volumique. La viscosité reste inférieure à 10 fois la viscosité de l’eau pour

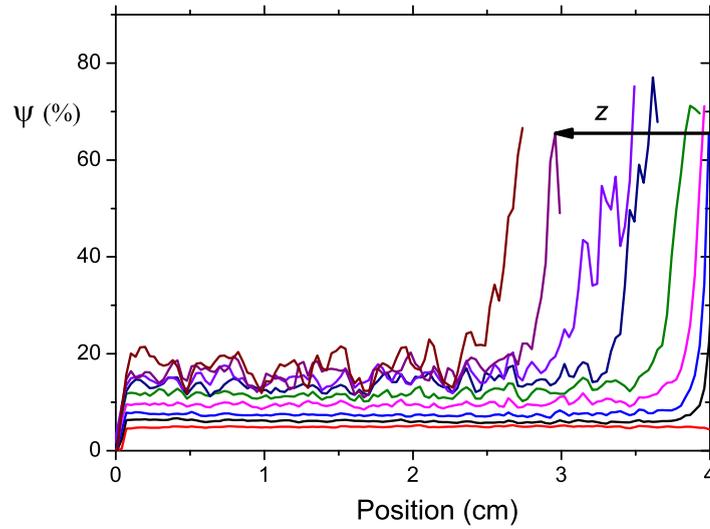


FIGURE 3.13 – Concentration de particules dans la phase liquide $\psi = V_{part}/V_{liquide}$ en fonction de la position dans l'échantillon. Nous mesurons ces profils toutes les 2 heures pendant 4 jours, nous ne représentons ici qu'un profil toutes les 10 heures par souci de clarté (la suspension se concentre avec le temps). Initialement $\chi_0 = \psi_0 = 5\%$.

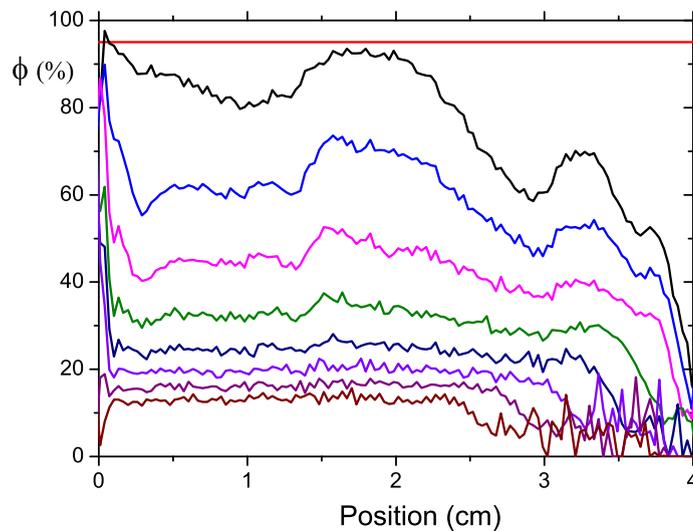


FIGURE 3.14 – Profils de saturation en eau suivant la position verticale dans un milieu poreux initialement saturé d'une suspension de Ludox ($\psi_0 = 5\%$). La surface libre est à 4 cm. Nous mesurons ces profils toutes les 2 heures pendant 4 jours, nous ne représentons ici qu'un profil toutes les 10 heures par souci de clarté (ϕ diminue avec le temps). Initialement $\chi = \psi_0 = 5\%$. La ligne rouge indique la saturation initiale : $1 - \psi_0 = 95\%$ des pores est occupé par l'eau.

$\psi_0 < 20\%$ (voir figure 2.2 p.40). Nous calculons la vitesse capillaire définie à l'équation 1.29 $V_{cap} \simeq 10^{-5} \text{ m/s} \gg V_e$. Ainsi le rééquilibrage capillaire est dominant tant que la saturation n'est pas trop faible.

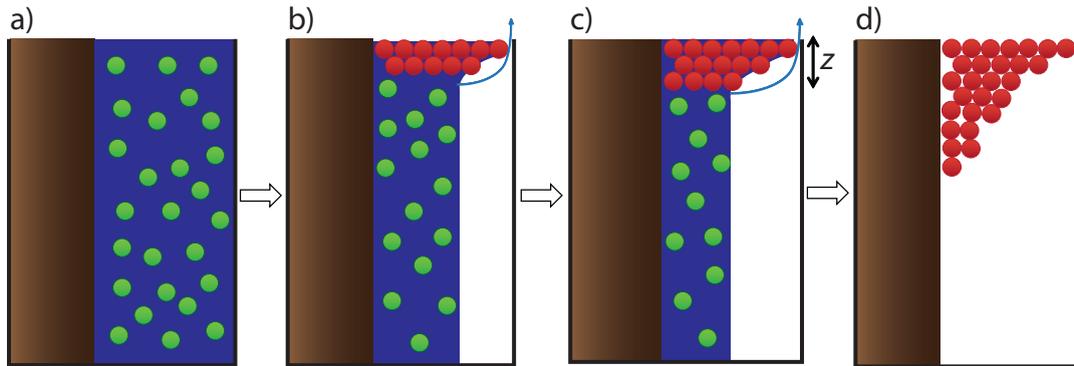


FIGURE 3.15 – Schéma du mécanisme de transport de particules au cours du séchage dans un milieu poreux. En marron, le squelette du milieu poreux occupe un volume constant, il permet les effets capillaires. Les particules vertes sont libres de mouvement dans le fluide alors que les particules rouges sont immobiles dans la zone compactée. Initialement (a), les particules sont dispersées uniformément dans le milieu et le fluide sature complètement les pores. Quand le séchage commence, les particules commencent à s'accumuler au niveau de la surface libre (b). Une fois que les particules forment une croûte, le front de compaction progresse en ne remplissant qu'une partie des pores et la saturation en liquide diminue dans l'ensemble de l'échantillon (c). L'eau s'évapore au niveau du front de compaction, ce qui provoque une baisse significative du taux de séchage car la vapeur d'eau diffuse sur une longueur croissante (z) avec le temps (flèche en (b) et (c)). A la fin du séchage, la zone compactée s'étend dans tout l'échantillon avec une distribution de particules diminuant avec la profondeur (d).

Le front de compaction est semblable à celui observé dans les tubes capillaires (voir section 4.2 p.137). Ainsi la migration des particules peut se comprendre comme suit. Les particules sont transportées par le fluide qui s'écoule par effets capillaires vers la surface libre, où elles s'accumulent et forment une zone compactée. Quand le front de compaction progresse, les écoulements capillaires continuent dans la partie liquide ce qui apporte de nouvelles particules qui s'accumulent dans la portion du pore encore occupée par du fluide en bas du front de compaction. Rappelons que si les particules sont compactées (à plus de 60%), le volume occupé par la suspension diminue avec la profondeur dans la zone compactée. Ce mécanisme explique le gradient de particules occupant la moitié de l'échantillon (voir figure 3.15).

Nous avons établi le mécanisme conduisant au transport des particules vers une zone proche de la surface libre, intéressons nous maintenant à l'influence de cette zone compactée sur le taux de séchage. En effet, la cinétique de séchage est ralentie par la présence des particules en suspension dans le fluide initial. Pour un même milieu poreux, plus la fraction en particules initiale est importante, moins il y a d'eau à évaporer ; cependant le temps de séchage pour retirer 75% de l'eau s'allonge d'environ 30 heures pour de l'eau pure à 47 heures pour 5% de particules puis 70 heures pour 10% jusqu'à 100 heures pour 15% (voir carrés sur la figure 3.16).

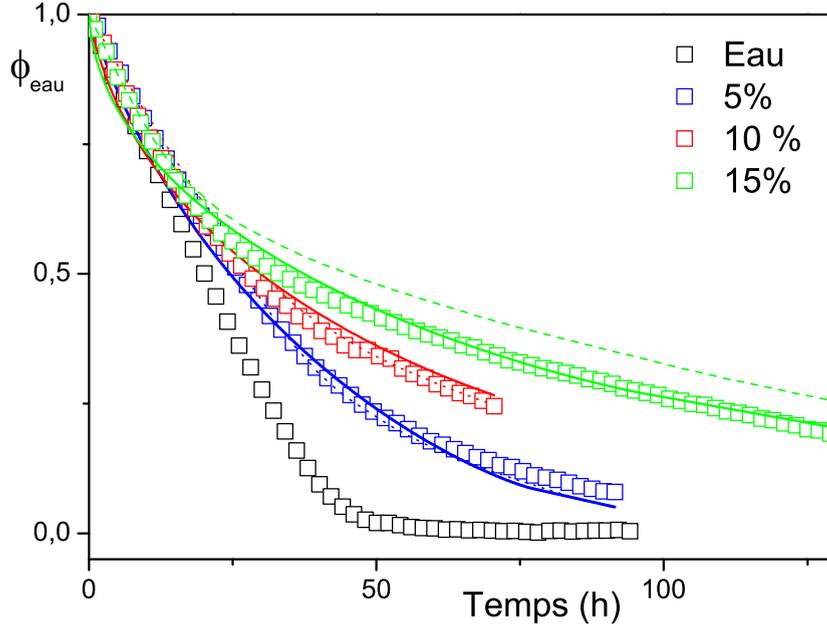


FIGURE 3.16 – Masse d'eau normalisée ($\phi_{eau} = m_{eau}/m_{eau\ ini}$) en fonction du temps de séchage du milieu poreux. Initialement saturé en eau (noir), avec une suspension de Ludox à 5% (bleu), à 10% (rouge) et à 15% (vert). Les carrés sont les mesures expérimentales. Les lignes pointillées correspondent au modèle basé sur la mesure de l'épaisseur de la zone compactée (équation 3.6) et les lignes continues au modèle complet (équations 3.7 et 3.9).

Les particules forment une zone compactée près de la surface. Nous avons vu, dans les profils de saturation en eau, qu'il y a de l'eau dans cette région (figure 3.14). Nous pouvons considérer cette région comme un empilement de particules et calculer la vitesse des écoulements capillaires. Le raisonnement est similaire à celui pour les empilements de billes de verre (équation 1.29), seule change la taille des particules de $257\ \mu\text{m}$ à $20\ \text{nm}$, soit un rapport 10^{-4} . $V_{cap\ nano} = V_{cap} \frac{R_{nano}}{R} \simeq 2 \cdot 10^{-8}\ \text{m/s} \ll V_e$, la vitesse capillaire est donc plus petite que la vitesse de séchage. Nous considérons l'écoulement engendré par la dépression capillaire sur la longueur totale de l'échantillon. En fait la condition $V_{cap\ nano} < V_e$ est valide dès que l'épaisseur de la zone compactée est plus grande que $1\ \text{mm}$. En outre, l'eau se situe dans des pores de l'ordre de quelques nanomètres. L'effet Kelvin suggère que l'eau peut rester en équilibre avec un air non saturé en vapeur d'eau [11]. Quand les pores sont très petits, l'évaporation conduirait à l'exposition d'une grande surface solide à l'air, alors que l'eau est mouillante, ce qui n'est pas favorable énergétiquement. Nous concluons que l'eau dans la région compactée ne permet pas l'écoulement significatif de l'eau vers la surface et ne contribue que faiblement au séchage de l'échantillon. Ainsi, nous émettons l'hypothèse que la contribution principale du séchage vient de l'évaporation de l'eau au niveau du front de compaction, en haut de la région liquide ; puis que la vapeur

d'eau diffuse à travers le réseau d'air (qui occupe la majeure partie de la zone compactée) jusqu'à la surface libre (voir (b) et (c) de la figure 3.15).

Ainsi le taux de séchage $J = -\frac{1}{\omega S \rho_0} \frac{dm}{dt}$ diminuera quand le front de compaction progresse dans l'échantillon selon l'équation de diffusion :

$$J = \frac{D n_{vap}}{\rho_0 (\delta^* + z)} \quad (3.6)$$

où D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, n_{vap} la densité maximale de vapeur d'eau dans l'air à 25°C, δ^* la longueur de diffusion initiale et z l'épaisseur de la zone compactée. Nous mesurons z à partir des profils de concentration en particules comme présentés sur la figure 3.13. En pratique nous fixons la position du front de compaction comme le point de plus grande dérivée du profil de concentration ψ préalablement lissé. En utilisant l'équation 3.6, nous obtenons ainsi le taux de séchage au cours du temps et par intégration, l'évolution de la masse d'eau dans l'échantillon. Ce modèle simple est en bon accord avec les mesures ce qui confirme notre hypothèse sur le mécanisme de transport et son impact sur la cinétique de séchage (voir lignes pointillées sur la figure 3.16). Notons que pour $\psi_0 = 15\%$ l'accord est moins bon qu'aux faibles fractions volumiques.

Notre scénario du transport des particules et du couplage avec le séchage nous permet d'établir un modèle complètement prédictif de la cinétique de séchage et de la distribution finale de particules sans aucune mesure intermédiaire. Les particules à la concentration initiale ψ_0 se déplacent comme des marqueurs du fluide, de façon entièrement advective. L'écoulement de fluide vers la surface, qui compense l'évaporation, les compacte à $\psi_m \simeq 60\%$ ce qui conduit à l'accroissement de la zone compactée (de taille z). Pour que dans la tranche dz en dessous du front de compaction deviennent compactée et que la zone compactée progresse, deux processus ont lieu simultanément. Dans la partie basse du milieu poreux, la saturation locale en eau est $\tilde{\phi}$ et la fraction liquide $\phi_{pore} \phi / (1 - \psi_0)$. L'eau de la tranche dz s'évapore pour laisser sa place à des particules advectées. L'eau passe ainsi d'une fraction $1 - \psi_0$ à $1 - \psi_m$ soit une perte de $\psi_m - \psi_0$. Les particules sont advectées par de l'eau qui s'évapore également. Les particules passent d'une fraction ψ_0 à ψ_m de la fraction liquide soit un ajout de $\psi_m - \psi_0$ accompagné de $(\psi_m - \psi_0)(1 - \psi_0)/\psi_0$ fraction d'eau. Ainsi la croissance de la zone compactée est relié au taux de séchage par :

$$J = \left[(\psi_m - \psi_0) + (\psi_m - \psi_0) \frac{1 - \psi_0}{\psi_0} \right] \frac{\tilde{\phi}}{1 - \psi_0} \frac{dz}{dt} \quad (3.7)$$

$$\psi_0 (1 - \psi_0) J = \tilde{\phi} (\psi_m - \psi_0) \frac{dz}{dt}$$

Simultanément, le bas de l'échantillon, toujours liquide sur une hauteur $L - z$, fournit les particules qui font progresser le front de compaction et l'eau se désature de façon homogène. Ainsi le front de compaction est relié à la saturation $\tilde{\phi}$ de cette région suivant :

$$(\psi_m - \psi_0) \tilde{\phi} \frac{dz}{dt} = -\psi_0 (L - z) \frac{d\tilde{\phi}}{dt} \quad (3.8)$$

En substituant z par J grâce à l'équation 3.7, nous obtenons :

$$(1 - \psi_0) J = -(L - z) \frac{d\tilde{\phi}}{dt} \quad (3.9)$$

En paramétrant l'équation 3.8 par z et non par t , nous pouvons en déduire la distribution finale de particules, qui est proportionnelle à la saturation en eau dans la zone compactée, $\chi_{final}(z) = \frac{\psi_m}{1 - \psi_m} \phi(z)$ en fonction de la position z dans l'échantillon :

$$= \psi_m (1 - z/L)^{(\psi_m - \psi_0)/\psi_0} \quad (3.10)$$

Remarquons que cette distribution (ligne noire de la figure 3.12) est indépendante de l'histoire du séchage. Nous pouvons également déterminer une longueur caractéristique λ au delà de laquelle la concentration en particules est négligeable relativement à la concentration initiale. Pour $\chi_{final}(\lambda) = \psi_0/10$, nous obtenons :

$$\lambda = L \left(1 - \left(\frac{\psi_0}{10\psi_m} \right)^{\psi_0/(\psi_m - \psi_0)} \right) \quad (3.11)$$

Pour $\psi_0 = 5\%$, $\lambda = 1.4$ cm, ce qui signifie que les particules ont migrées dans les 1.4 cm près de la surface libre à la fin du séchage, laissant le bas sans particules.

En utilisant la relation entre le taux de séchage et la longueur de diffusion établie à l'équation 3.6, nous pouvons résoudre numériquement (en fixant un pas de temps dt) ces trois équations différentielles couplées pour prédire la cinétique de séchage. La masse d'eau de l'échantillon au cours du temps, ainsi obtenue, est en très bon accord avec les mesures expérimentales (voir les lignes continues de la figure 3.16).

La fraction volumique initiale ψ_0 a une influence directe sur la cinétique de séchage (voir Figure 3.16). Pour $\psi_0 = 10 - 15\%$, la saturation à la fin de l'expérience est d'environ 0.25, ainsi le transport des particules est partiel. Sur la figure 3.17, la distribution en particules χ ne diminue que légèrement en bas de l'échantillon, mais l'augmentation près de la surface libre est significatif : localement environ 40% du volume des pores est occupé par des particules. En outre, la progression d'un front sec dans l'échantillon est nettement visible et sépare une zone compactée près de la surface libre et une région où la fraction volumique reste proche de celle initiale $\psi \simeq \psi_0$. Dans cette région où la suspension est fluide, la saturation en eau ϕ décroît uniformément, avec des inhomogénéités dues à l'empilement de billes. Dans la zone compactée, la saturation en eau résiduelle est d'environ $\phi \simeq 0.1$.

3.2.3 Changement de la structure des pores

Une expérience similaire à celle du montage IRM est réalisée dans un fritté de billes de verre initialement saturé d'une suspension de Ludox à $\psi_0 = 5\%$. Les dimensions de l'échantillon sont réduites à $L = 2.5$ cm et la section est carré de côté 1 mm. Nous observons l'état initial et final par reconstruction tomographique d'images aux rayons X du synchrotron avec une résolution de $3.5 \mu m$ (voir section 2.4 p.69). Les billes de verre semblent sphériques et peu déformées par le frittage.

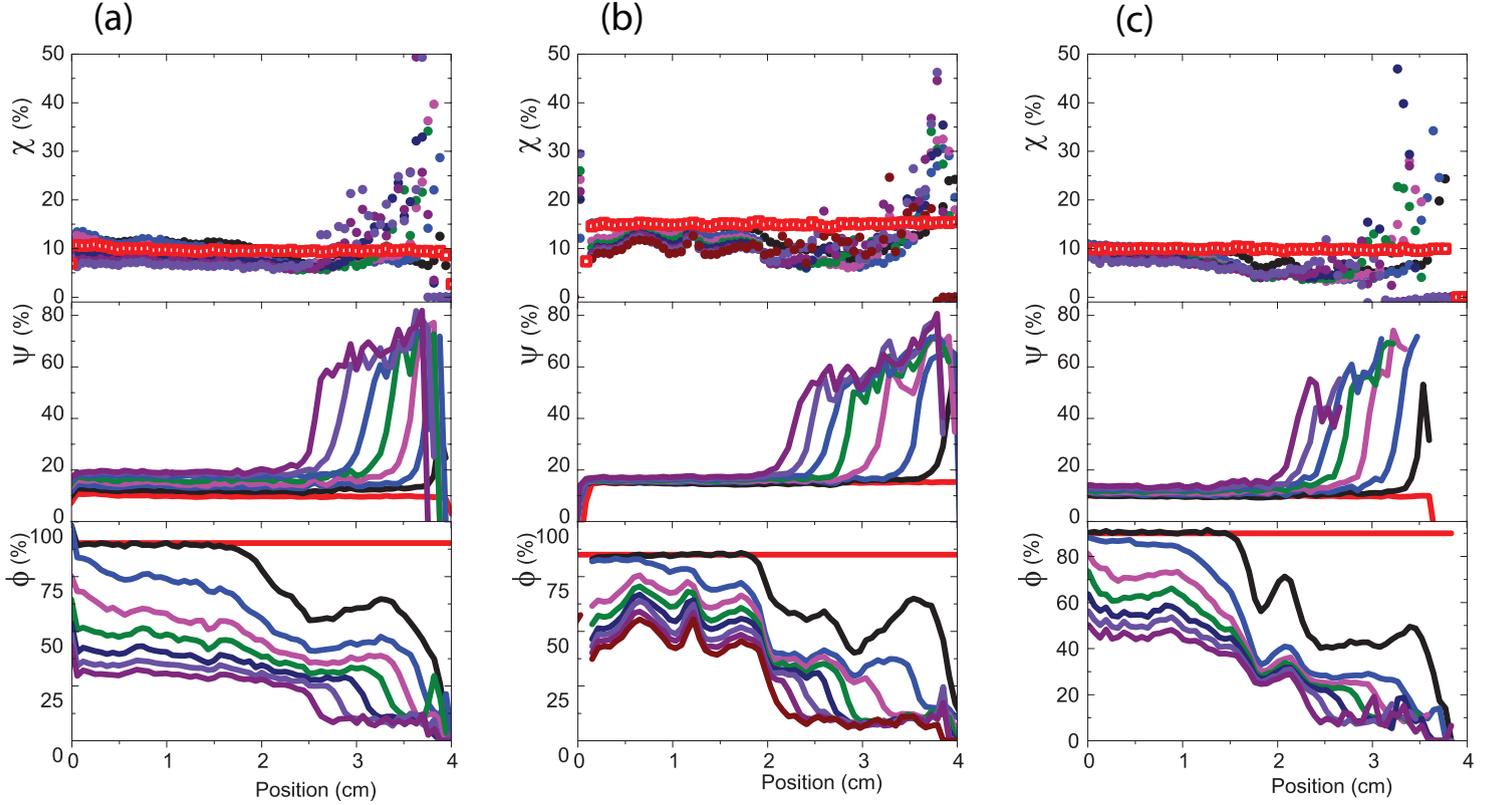


FIGURE 3.17 – Pour des suivis de séchage de suspensions de particules rigides initialement à $\psi_0 = 10\%$ (a), $\psi_0 = 15\%$ (b), $\psi_0 = 10\%$ et un flux d'air de 0.25 m/s (c), au lieu de 0.1 m/s appliqué dans les autres cas. Pour chaque expérience, nous présentons une mesure toutes les 10 heures des profils de la distribution de particules $\chi = V_{part}/V_{pore}$, de concentration de particules dans la phase liquide $\psi = V_{part}/V_{liquide}$ et de saturation en eau $\phi = V_{eau}/V_{pore}$. La surface libre est à 4 cm. Les données en rouge correspondent à l'état initial.

Dans un premier temps, nous souhaitons vérifier le résultat sur le transport des particules vers la surface mesurée par IRM (voir Figure 3.12). Pour calculer χ la fraction volumique de Ludox dans les pores à l'état final sur l'ensemble de l'échantillon, nous calculons la différence entre les valeurs de gris des images initiales et finales (voir Figure 3.18). Remarquons que les valeurs de gris des billes de verre et des dépôts de Ludox sont approximatifs, ce qui conduit à obtenir localement des quantités de Ludox négatives, car le Ludox y est négligeable et la valeur de gris des billes de verre a diminué entre l'état initial et final. Les particules ont bien migré vers la surface de l'échantillon avec un bon accord avec le modèle décrit précédemment et conduisant à la solution analytique de la distribution des particules (équation 3.10). Avec l'observation au rayon X, il est possible d'avoir une mesure sans aucune eau dans l'échantillon, alors qu'à l'IRM l'eau est l'élément donnant un signal de mesure. Ainsi les mesures de l'état final sont ici plus proche de l'état sec que celles présentées à l'IRM (Figure 3.12).

Nous pouvons donc établir les variations de microstructure engendrées par le séchage. Nous constatons d'abord qu'initialement la porosité de notre fritté de billes de verre est constante à 0.37. Après séchage, du fait du transport du Ludox vers la surface, la

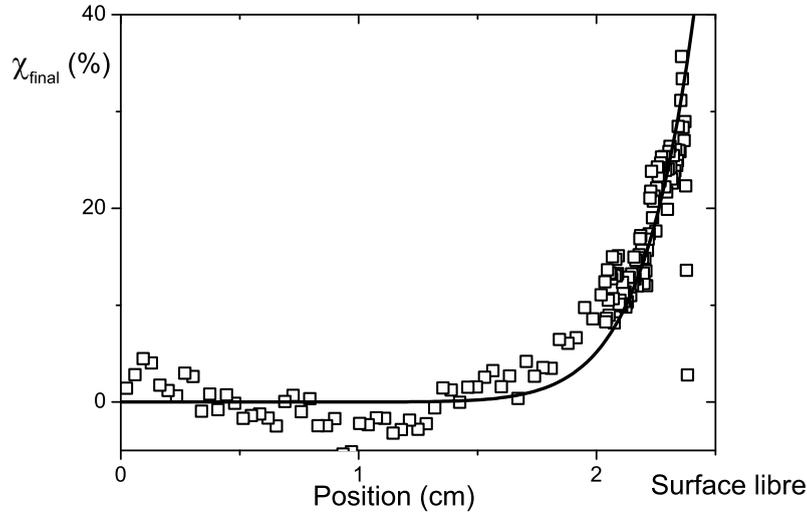


FIGURE 3.18 – Distribution finale de particules à partir des données synchrotron dans le milieu poreux initialement saturé d’une suspension de particules rigides ($\psi_0 = 5\%$). Le séchage se fait par la surface libre (à 2.5 cm) à l’aide d’un ventilateur. La distribution finale de l’équation 3.10 est représentée par la ligne continue.

diminution de la porosité n’est pas uniforme mais se concentre dans la première moitié de l’échantillon (voir Figure 3.20). A 0.5 cm de la surface libre (position 2 cm), la porosité a diminué de 37 à 30%.

La porosité reste une information mésoscopique comparable à celle obtenue par l’IRM. Pour caractériser les pores, il faut au moins deux paramètres : la porosité et la taille des pores. Nous obtenons une image 3D où la valeur de chaque voxel est le diamètre de la plus grande sphère incluse dans la phase considérée (billes de verre, pores initiaux, dépôts de Ludox et air final). Les billes sont légèrement plus petites au centre du tube que près des parois (voir Figure 3.21.a). Rappelons que les billes de verre de $106 - 125 \mu\text{m}$ sont frittées. La taille du solide poreux a bien un pic entre 100 et $125 \mu\text{m}$, correspondant à la taille des billes, les diamètres plus petits correspondent aux jonctions entre les billes (voir Figure 3.21.b).

Initialement, le complémentaire des billes de verre est occupée par le fluide qui sature les pores. Sur la figure 3.19.c, la distribution de tailles des pores semble raisonnablement homogène dans l’échantillon, avec des pores légèrement plus grands au centre que près des parois. La large distribution de tailles des pores entre 10 et $75 \mu\text{m}$ est stable sur la hauteur de l’échantillon. La taille moyenne des pores sur une section de 2 millimètres est de $32 \mu\text{m}$ soit $R/3.4$, où $R = 110 \mu\text{m}$ est la taille des billes de verre.

Après séchage, nous effectuons le même traitement sur les dépôts de Ludox (voir Figure 3.22.c). La taille du Ludox solidifié ne dépasse pas la moyenne de la taille des pores initiaux et se concentre donc dans les petits pores. Cela est cohérent avec les rééquilibres capillaires et le schéma de l’agrégation des particules, les grands pores se désaturent en premier et quand le front de compaction atteint la profondeur en question, les particules

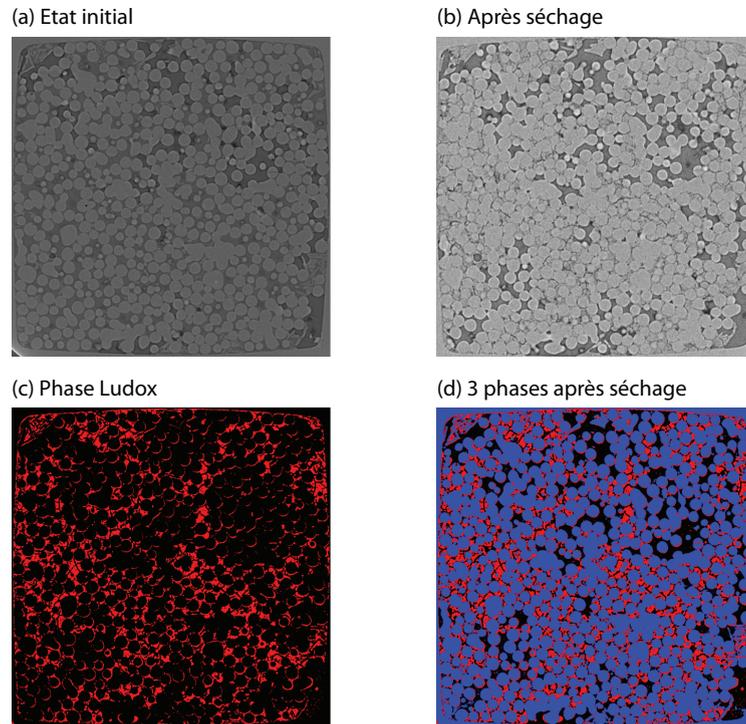


FIGURE 3.19 – Traitement des images de la section complète du tube obtenues par rayon X synchrotron d'un empilement de billes initialement saturé d'une suspension de Ludox $\psi_0 = 5\%$ (a) Etat initial, les billes de verre en gris clair se distinguent clairement de la phase liquide plus sombre. (b) Image de l'état final de la même section, les billes et les dépôts de Ludox sont en gris clair, l'air en gris foncé. (c) La phase Ludox (rouge) est obtenue à partir des images (a) et (b). (d) Superposition des 3 phases : billes de verre en bleu, Ludox en rouge, air en noir. La dimension des images est de $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$.

s'accumulent dans les pores encore saturés, qui sont les plus petits. Cependant la distribution de tailles de pore finale semble plus réduite qu'initialement (voir Figure 3.22.a). Les grands pores à 2.5 mm de la surface semblent avoir été au moins partiellement bouchés. En outre, les dépôts de Ludox sont fracturés, ce qui crée une nouvelle taille de pores de l'ordre de $8 - 15\ \mu\text{m}$. Finalement en comparant les distributions de tailles de pore initiale et finale (voir Figure 3.22.d), nous remarquons que les grands pores sont bouchés et que la porosité autour de $10\ \mu\text{m}$ est bien nouvelle. Les pores entre 30 et $50\ \mu\text{m}$ se sont maintenus et les pores entre 20 et $30\ \mu\text{m}$ se sont partiellement bouchés. La taille moyenne des pores est de $28.2\ \mu\text{m}$. Une hypothèse expliquant la disparition des très grandes tailles de pore est le fait qu'un petit dépôt de Ludox suffit à réduire fortement la plus grande sphère incluse dans la phase "air" quand celle-ci était anormalement grande, ainsi elle retrouve une valeur proche de la moyenne $20 - 50\ \mu\text{m}$. Cela explique également que les tailles de pores proche de la moyenne soient moins affectées par l'accumulation du Ludox.

Pour chaque position de l'échantillon, nous calculons la taille moyenne des pores. Nous observons une diminution significative de la taille des pores près de la surface où le diamètre moyen minimum est d'environ $20\ \mu\text{m}$. A 2 mm sous la surface, le diamètre est proche de celui initiale. Dans la grande majorité de l'échantillon, la taille des pores finale

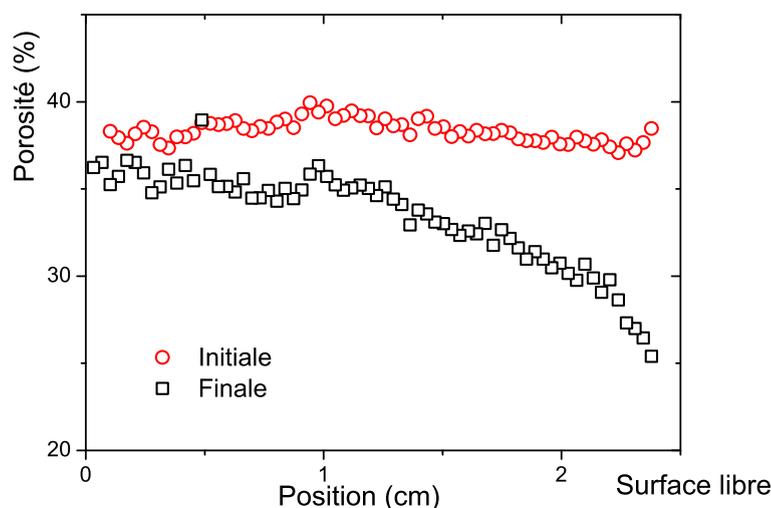


FIGURE 3.20 – Profil de la porosité initiale (cercles rouges) et finale (carrés noirs) à partir des données synchrotron sur l'ensemble de l'échantillon. Les dépôts solides de Ludox, dont nous ne considérons pas la porosité interne, diminue la porosité du milieu poreux près de la surface. La résolution ici présentée est de 3.5 mm.

est très proche de celle initiale : $32 \mu\text{m}$ (voir Figure 3.23).

L'observation 3D de la répartition du Ludox permet d'obtenir des informations supplémentaires à celle de l'IRM. Le changement de microstructure du milieu poreux est mis en évidence par la combinaison de la porosité et de la taille de pore. La porosité diminue sur plus de 1 cm soit la moitié de l'échantillon, alors que la taille des pores ne diminue que sur 2 mm près de la surface libre. Ainsi près de la surface, l'impact des dépôts de Ludox sur les propriétés du milieu poreux est plus important.

La perméabilité, déterminante dans les transferts en milieu poreux, est réduite par la baisse de la porosité globale. Nous pouvons estimer grossièrement que la diminution locale de la porosité de 0.37 à 0.25 conduit à une diminution de la perméabilité d'un facteur 4.6 (d'après la formule de Kozeny-Carman, equation 1.6 p. 7). En outre, la perméabilité est proportionnelle au carré de la taille des pores : le changement de taille de pore de 32 à $20 \mu\text{m}$ diminue la perméabilité locale d'un facteur 2.6 supplémentaire. A la surface libre, la perméabilité est donc un ordre de grandeur plus petite qu'initialement ; mais cet effet est très localisé, car la taille de pore retrouve rapidement sa valeur initiale en profondeur.

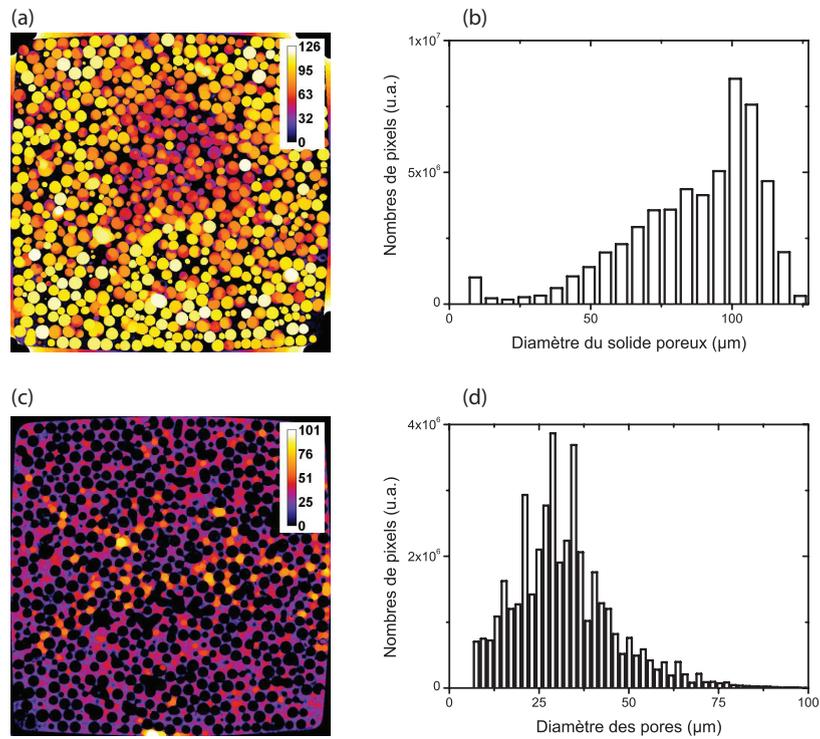


FIGURE 3.21 – (a) Image de la taille effective de la structure solide pour une position typique, la couleur de chaque pixel indique le diamètre de la plus grande sphère entièrement incluse dans la phase solide. (b) Histogramme des diamètres de la structure solide, sur plusieurs millimètres de l'échantillon. (c) Image de la taille des pores, pour la même position qu'en (a) et suivant le même principe, appliquée à la phase poreuse initiale. (d) Histogramme des diamètres des pores initiaux. Les histogrammes sont issues de statistiques sur plusieurs millimètres, les échelles de couleurs des images sont en microns.

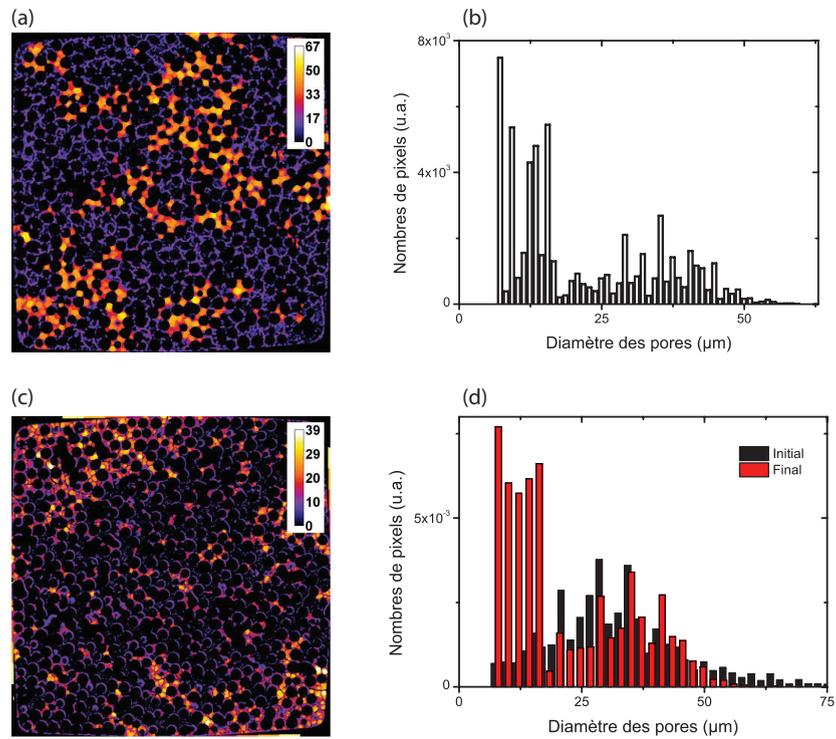


FIGURE 3.22 – (a) Image de la taille des pores après séchage à environ 2.5 mm sous la surface libre. La couleur de chaque pixel indique le diamètre de la plus grande sphère entièrement incluse dans la phase "air". (b) Histogramme des diamètres des pores pour l'image (a). (c) Image de la taille des dépôts de Ludox, pour la même position qu'en (a) et suivant le même principe. (d) Comparaison de la porosité après séchage (Final) de l'image (a) et de la porosité initiale (Initial). L'aire totale des histogrammes est égale à la porosité : initiale 0.37 et finale 0.3. Les échelles de couleurs des images sont en microns.

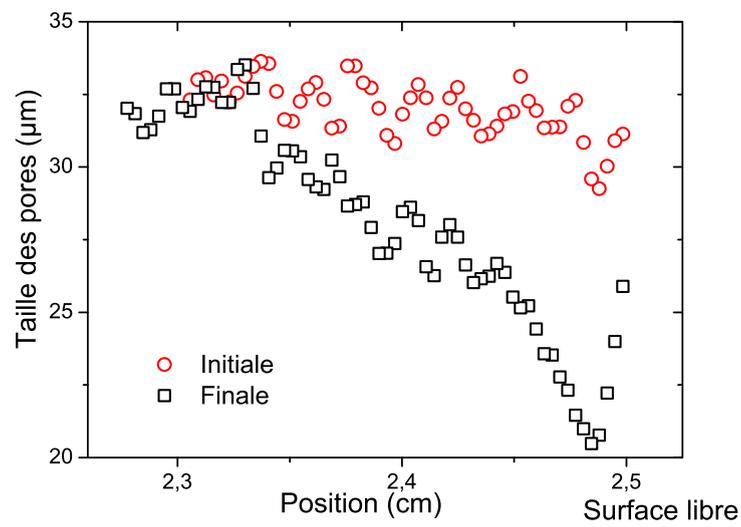


FIGURE 3.23 – Profil de la taille moyenne des pores initiale (cercles rouges) et finale (carrés noirs) à partir des données synchrotron, près de la surface. Les dépôts solides de Ludox, dont nous ne considérons pas la porosité interne, diminue la taille des pores poreux près de la surface libre (position 2.5 cm).

3.2.4 Ludox à forte fraction volumique

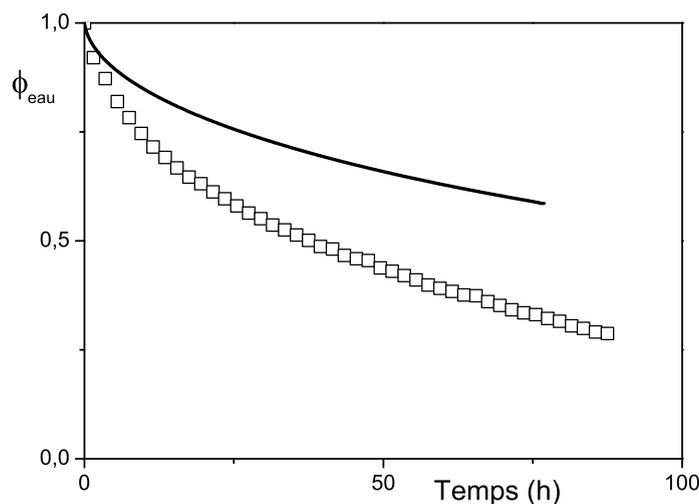


FIGURE 3.24 – Masse d'eau normalisée ($\phi_{eau} = m_{eau}/m_{eau\ ini}$) en fonction du temps de séchage du milieu poreux initialement saturé avec une suspension de Ludox à 33%. Les carrés sont les mesures expérimentales et la ligne correspond au modèle complet (équations 3.6, 3.7 et 3.9).

Lorsque le milieu poreux est saturé initialement par une suspension de Ludox à $\psi_0 = 32.6\%$, nous constatons que la solution du modèle développé précédemment est très éloignée de la cinétique réelle du séchage (voir figure 3.24). Le séchage est beaucoup plus rapide que prévu, les mécanismes décrits précédemment ne se produisent donc pas ici.

A la fin de l'expérience, 71% de l'eau s'est évaporé, mais le transport de particules vers la surface n'est pas significatif. La moitié de l'échantillon proche de la surface libre a légèrement plus de particules, entre 35 et 60%, mais la partie basse garde une quantité importante de particules, entre 25 et 33% du volume des pores, contrairement à ce qui est prévue par le modèle (voir figure 3.25). Le transport de particules ne se fait pas vers la surface libre. Cependant, nous observons un front de compaction des particules qui progresse à partir de la surface libre. Comme à faible fraction volumique la concentration en particules dans le fluide reste proche de sa valeur initiale puis augmente abruptement à une fraction volumique de compaction (voir figure 3.26). Remarquons que le signal est satisfaisant dans la zone compactée, ce qui signifie que la quantité d'eau n'y est pas négligeable.

Les profils de saturation en eau sont très différents du cas à faible fraction volumique. Ici, nous n'observons pas de plateau de saturation dans la partie basse de l'échantillon. Au contraire, les pores du bas de l'échantillon restent complètement saturés jusqu'à 56 heures. Dans la partie haute de l'échantillon, un front de désaturation progresse, laissant derrière lui un plateau avec environ 20% des pores occupés par de l'eau. Ce front de désaturation correspond au front de compaction. Les rééquilibrages capillaires sont peu marqués. la vitesse d'évaporation est semblable à celle obtenue pour les faibles fractions volumiques :

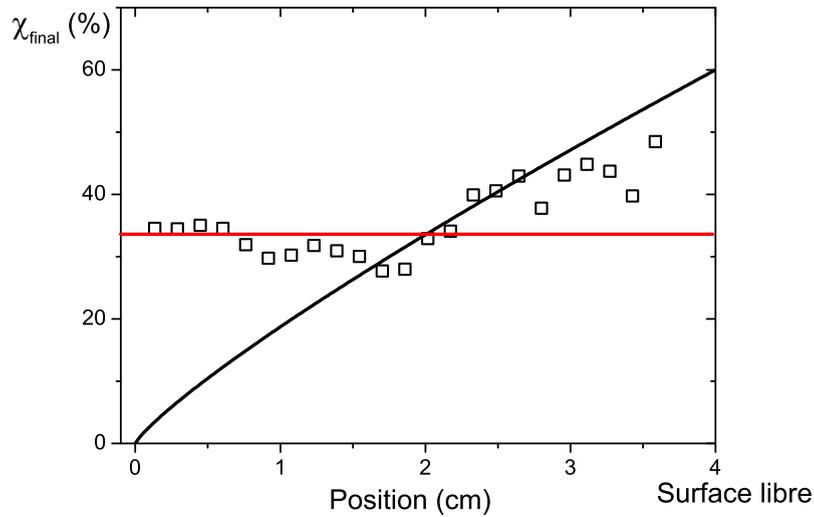


FIGURE 3.25 – Distribution finale (après 4 jours) de particules dans le milieu poreux initialement saturé d’une suspension de particules rigides ($\psi_0 = 32.6\%$). Le séchage se fait par la surface libre (à 4 cm) avec un flux d’air sec constant de 0.1 m/s. La ligne rouge indique la concentration initiale et la ligne noire est la solution analytique du modèle advectif (équation 3.10).

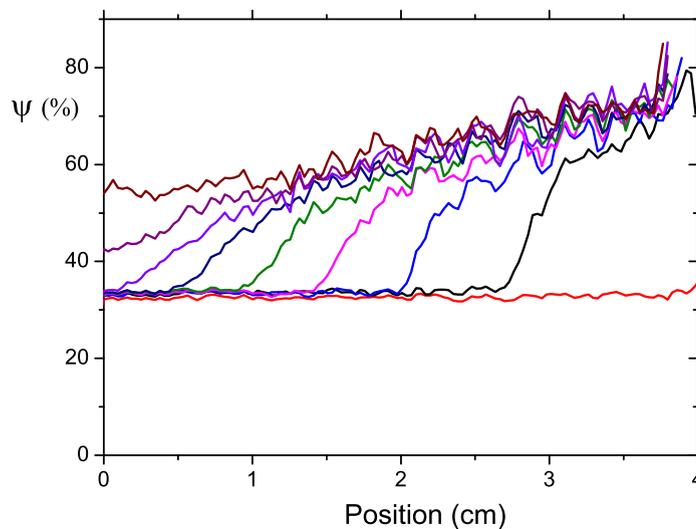


FIGURE 3.26 – Concentration de particules dans la phase liquide $\chi = V_{part}/V_{liquide}$ en fonction de la position dans l’échantillon. Nous mesurons ces profils toutes les 2 heures pendant 4 jours, nous ne représentons ici qu’un profil toutes les 10 heures par souci de clarté (χ augmente avec le temps). Initialement $\chi = \psi_0 = 32.6\%$, la ligne rouge est la concentration initiale.

$V_e \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ m/s. Par contre, la vitesse capillaire est modifiée :

$$V_{cap} = V_{cap\ eau} * \frac{\mu_0}{\mu} \quad (3.12)$$

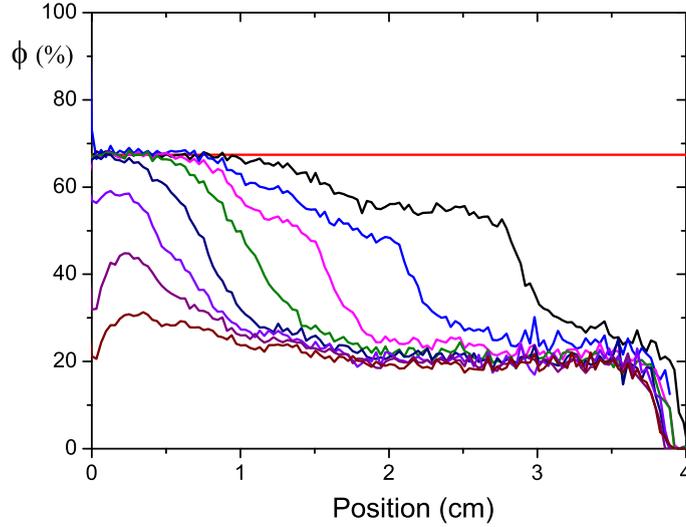


FIGURE 3.27 – Profils de saturation en eau suivant la position verticale dans un milieu poreux initialement saturé d’une suspension de Ludox ($\psi_0 = 32.6\%$). La surface libre est à 4 cm. Nous mesurons ces profils toutes les 2 heures pendant 4 jours, nous ne représentons ici qu’un profil toutes les 10 heures par soucis de clarté. La ligne rouge indique la saturation initiale : $1 - \psi_0 = 67\%$ des pores est occupé par l’eau.

où μ_0 est la viscosité de l’eau et μ la viscosité de la suspension de Ludox. Nous avons négligé le changement de viscosité pour les faibles fractions volumiques, mais la viscosité du Ludox diverge autour de $\psi_0 \simeq 30\%$ et $\frac{\mu}{\mu_0} \simeq 500$ (voir Figure 2.2 Chapitre 2 p. 40).

Ainsi $V_{cap} \simeq 5.5 \cdot 10^{-7}$ m/s, du même ordre de grandeur que la vitesse de séchage initiale $V_e \simeq 10^{-7}$ m/s est donc insuffisant pour approvisionner la surface en eau.

Etant donné l’absence de front sec, il est probable que l’eau continue de s’écouler vers la surface mais sans les particules qui ne sont plus en suspension stable mais sous forme de gel et participent au réseau poreux. Nous verrons au Chapitre 4 (section 4.2 p.137) qu’il est possible de ne pas avoir de transport de particules alors que les effets capillaires sont dominants devant la dissipation visqueuse.

3.3 Gel de particules rigides

Dans cette section, nous étudions le séchage de gels de particules rigides dans les milieux poreux. Nous utilisons deux suspensions de particules déstabilisées par ajout de sel comme décrit au chapitre 2 (page 42). Un gel est préparé à une fraction volumique $\psi_0 \simeq 9\%$ et $c_{NaCl} \simeq 1.58$ mol/L. Le fluide gélifie instantanément et a un comportement thixotrope ; c'est-à-dire qu'il se liquéfie sous cisaillement et se solidifie au repos. Le second gel est préparé à une fraction volumique $\psi_0 \simeq 20\%$ et $c_{NaCl} \simeq 0.25$ mol/L. Le fluide gélifie en plusieurs heures, ce qui lui permet de saturer le milieu poreux. Ce gel est fragile et se fracture à grande déformation. Nous présentons ici le séchage de ces deux gels séchant seuls ou saturant un milieu poreux.

3.3.1 Gel saturant un milieu poreux

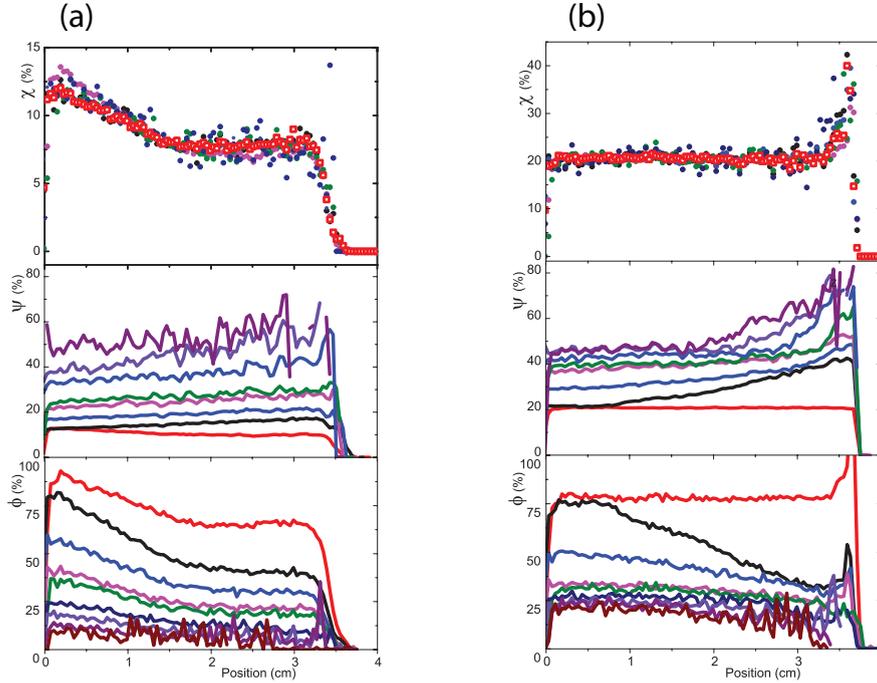


FIGURE 3.28 – Pour des suivis de séchage de milieu poreux saturés de gels de particules rigides initialement à $\psi_0 = 9\%$ et $c_{NaCl} = 1.58$ mol/L (a), $\psi_0 = 20\%$ et $c_{NaCl} = 0.24$ mol/L (b). Pour chaque expérience, nous présentons une mesure toutes les 10 heures des profils de la distribution de particules $\chi = V_{part}/V_{pore}$, de concentration de particules dans la phase liquide $\psi = V_{part}/V_{liquide}$ et de saturation en eau $\phi = V_{eau}/V_{pore}$. La surface libre est à 3.5 cm. Les données en rouge correspondent à l'état initial.

Les milieux poreux saturés de gels de particules ont un comportement très différents des milieux saturés par des suspensions aux mêmes fractions volumiques. Dans les deux expériences réalisées, la distribution des particules χ est constante au cours du temps, il n'y a pas de transport de particules lors du séchage. De même, la concentration en particules dans le fluide ψ augmente uniformément sans front sec. Enfin la saturation en

eau ϕ diminue uniformément. L'eau s'écoule donc bien vers la surface libre où elle s'évapore par contre les particules ne sont pas transportées vers la surface. Les particules font donc partie de la structure poreuse et ne créant pas de front sec, elles ne ralentissent pas le séchage. Notons que le sel en solution dans l'eau peut être transporté par l'écoulement et se concentrer près de la surface, ce qui peut conduire à la modification des interactions entre les particules (voir Chapitre 2 page 42) et à sa cristallisation (voir Chapitre 1 page 27).

3.3.2 Gel seul

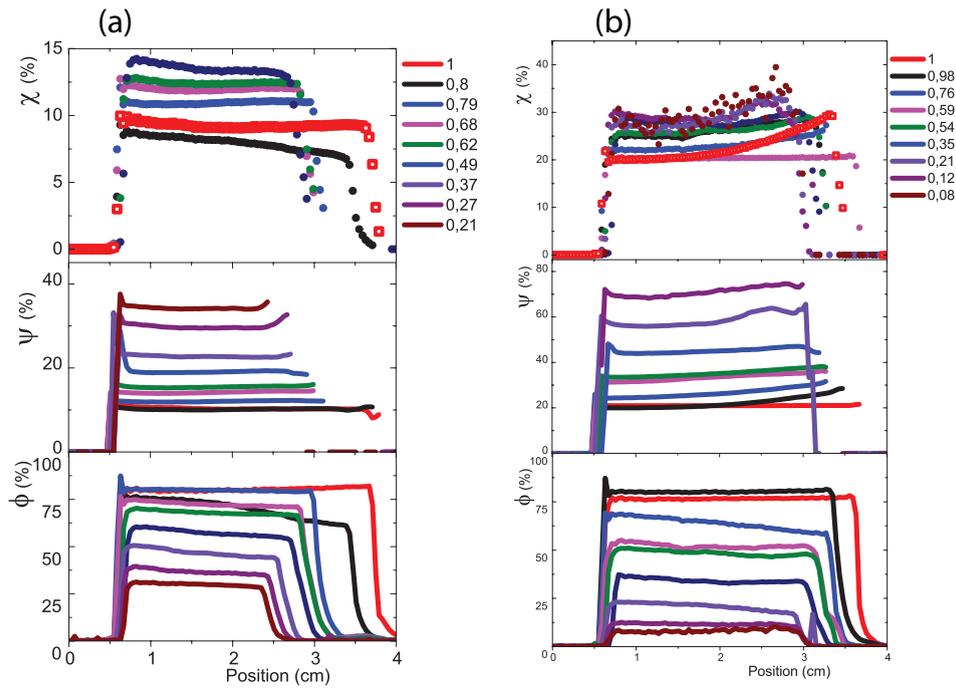


FIGURE 3.29 – Données gels de Ludox seuls sans billes de verres. (a) thixo (b) gel. Pour des suivis de séchage de milieu poreux saturés de gels de particules rigides initialement à $\psi_0 = 8.8\%$ et $c_{NaCl} = 1.57$ mol/L (a), $\psi_0 = 20\%$ et $c_{NaCl} = 0.25$ mol/L (b). Pour chaque expérience, nous présentons une mesure toutes les 10 heures des profils de la distribution de particules $\chi = V_{part}/V_{total}$, de concentration de particules dans la phase liquide $\psi = V_{part}/V_{liquide}$ et de saturation en eau $\phi = V_{eau}/V_{total}$. La surface libre est à 3.5 cm. Les données en rouge correspondent à l'état initial. La saturation en eau ϕ est indiquée en légende.

Les gels de particules forment une structure poreuse, nous pouvons donc regarder le séchage des gels seuls comme un séchage de milieu poreux. Les réseaux est solide mais déformable. Lorsque l'eau s'évapore, la dépression capillaire comprime l'échantillon qui se rétracte. La hauteur de l'échantillon de la figure 3.29.a) passe ainsi de 3.5cm à 2cm à la fin de l'expérience. La distribution de particules $\chi = V_{part}/V_{total}$ augmente uniformément dans un échantillon de hauteur décroissante. Pendant la rétractation, les échantillons fissurent. Ainsi la présence d'air conduit à distinguer la concentration en particules $\psi = V_{part}/V_{liquide}$ de χ . Sans fissuration, le matériau se contracte mais reste saturé et $\psi = \chi$. La présence

de fractures conduit à la compaction des particules à $\psi \simeq 70\%$ alors que $\chi \simeq 30\%$ sur l'expérience de la figure 3.29.b.

3.4 Particules molles

Etant donné l'importance de la compaction des particules dans la cinétique de séchage, nous allons maintenant modifier notre système d'étude pour prendre en compte la compressibilité des particules.

Dans cette section, nous étudions le séchage des suspensions de particules molles dans les milieux poreux. Nous utilisons des suspensions de microgels (décrites au chapitre 2 p. 44) qui sont principalement constituées d'eau. Rappelons que nous identifions les microgels par le pourcentage d'agents de réticulation utilisé c_r lors de la synthèse des particules qui définit la densité du réseau de polymères et la rigidité des particules. En outre la suspension est défini par la fraction volumique "étendue" ζ qui équivaut à la fraction volumique classique quand $\zeta < 0.7$ et les particules sont à leur taille maximale. Mais les particules peuvent se comprimer, il est alors possible d'obtenir $\zeta > 1$ (voir schéma 2.9 page 46).

3.4.1 Résultats

Ratio BIS/NIPAM c_r (%)	c_p (g/L)	ζ	Viscosité relative
1	3.5	0.12	1.3
0.2	16.4	1.64	19.75
1	10.4	0.9	
5	55.5	0.35	13.95
1	45.1	1.46	35.27

TABLE 3.1 – Propriétés des suspensions de microgels utilisés dans les expériences IRM

Nous avons réalisé cinq expériences sur des suspensions de microgels en milieux poreux à l'IRM, les caractéristiques des suspensions sont résumées dans le tableau 3.1. Nous utilisons des suspensions initialement fluides pour saturer facilement le milieu poreux et limiter la présence de bulles d'air. Nous disposons de trois échantillons synthétisés avec $c_r = 1\%$. La viscosité de la suspension $c_r = 5\% - \zeta = 0.35$ est proche de celle $c_r = 0.2\% - \zeta = 1.64$ pourtant 4 fois plus concentré en volume, il est donc plus facile d'obtenir des fractions volumiques élevées pour des faibles pourcentage d'agent réticulant c_r , car les particules se déforment d'avantage. Cela est mis en évidence par la concentration massique importante (55 g/L) de polymère dans la suspension $c_r = 5\% - \zeta = 0.35$ par rapport à $c_r = 0.2\% - \zeta = 1.64$ (16.4 g/L).

Sur l'ensemble des cinq expériences, la perte de masse dans le temps est plus lente que pour le milieu poreux saturé d'eau pure (voir Figure 3.30). Le taux de séchage initial semble relativement proche de celui de l'eau, en effet il est fixé par les conditions extérieures qui sont très proches dans l'ensemble de nos expériences. Le séchage de l'échantillon saturé par la suspension à faible fraction volumique $\zeta = 0.12$ se distingue clairement des autres échantillons. Dans ce cas uniquement, la perte de masse est proche de celle de l'eau pure pendant plusieurs dizaines d'heures et ensuite le séchage reste relativement rapide : 5 grammes d'eau s'évapore en 20 heures, alors que pour les autres échantillons il faut

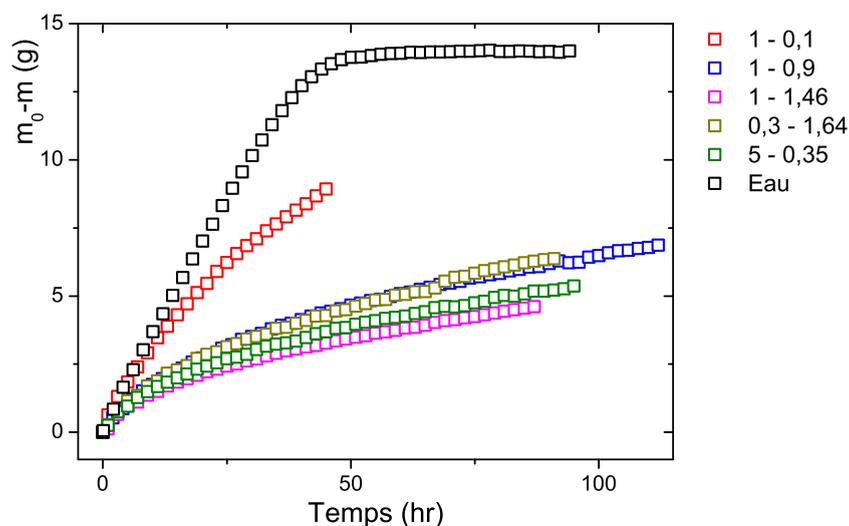


FIGURE 3.30 – Perte de masse d'eau en fonction du temps de séchage du milieu poreux initialement saturé d'une suspension de microgels. La légende indique le pourcentage d'agent de réticulation suivi de la fraction volumique.



FIGURE 3.31 – Photographie de l'échantillon (1% d'agent de réticulation - $\zeta = 0.9$) à la fin de l'expérience après plus de 4 jours de séchage (112 heures). A environ 1 centimètre du fond, le net changement d'indice optique du milieu poreux indique le front de désaturation. Le bas de l'échantillon est complètement saturé en liquide.

plus de 60 heures pour évaporer cette quantité d'eau. Les quatre autres échantillons de microgels sèchent notablement plus lentement que la suspension de microgels à $\zeta = 0.12$ et que celle de Ludox à $\psi_0 = 33\%$. Les échantillons contiennent environ 13 grammes d'eau et après 100 heures moins de 7 grammes se sont évaporés. A la fin de l'expérience, le bas de l'échantillon apparaît comme complètement saturé en eau près des parois (voir Figure 3.31) ; ce qui n'était pas le cas des échantillons de Ludox, y compris à 33% de particules où le séchage n'était pas complet (voir Figure 3.10).

Pour comprendre ces observations macroscopiques, nous observons les profils de satu-

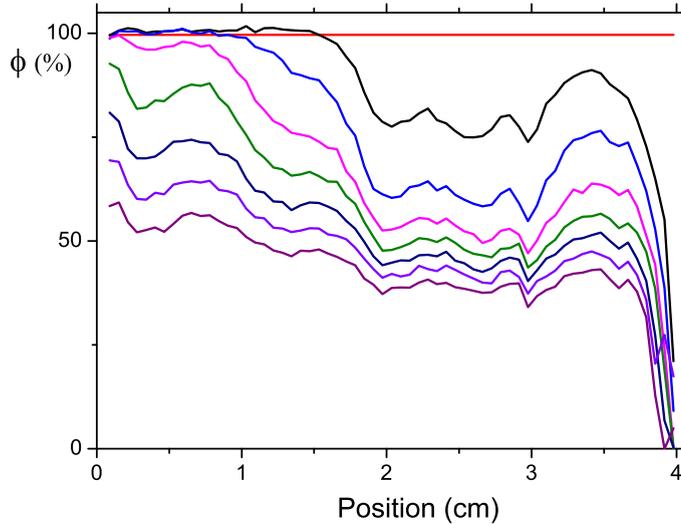


FIGURE 3.32 – Profils de saturation en eau dans un milieu poreux initialement saturé d’une suspension de microgels (réticulation 1% ; $\zeta = 0.12$). Nous mesurons ces profils toutes les 2 heures pendant 2 jours, nous représentons ici un profil toutes les 6 heures par souci de clarté. La ligne rouge indique la saturation initiale.

ration en eau obtenus par IRM. Pour la suspension $c_r = 1\% - \zeta = 0.12$, les profils de saturation en eau ressemblent qualitativement à ceux observés pour de l’eau pure dans un milieu poreux (voir Figures 3.32 et 3.3). Après la rentrée de l’air jusqu’au fond de l’échantillon (environ 18 heures), la saturation diminue de façon homogène. Les fortes fluctuations autour de la position 3 – 3.5 cm sont dues à des inhomogénéités locales du milieu poreux et non à l’influence de la suspension. Ainsi à la fin de l’expérience, 50% du volume des pores est saturé d’eau uniformément sur la hauteur, à l’exception d’une petite région près de la surface libre.

Il est surprenant de remarquer que les profils de teneur en eau sont très similaires pour les quatre autres échantillons alors que c_r varie de 0.3 à 5% et la fraction volumique ζ de 0.35 à 1.64. Le profil typique permet de distinguer une région sèche près de la surface libre, ainsi qu’une région totalement saturée en eau au fond de l’échantillon. La transition entre ces deux extrêmes a cependant des allures différentes : souvent la région sèche se termine par un brusque saut de teneur en eau. 50% de la porosité est saturé en eau à moins de 5 mm du front sec. La fin de la zone saturée semble plus progressive. En effet d’après la photographie (Figure 3.31), la zone totalement saturée forme des digitations, ce qui conduit à un lissage de la fin de la zone saturée dans les profils suivant l’axe de l’échantillon. Nous étudierons d’abord le cas à faible fraction volumique avant de nous intéresser aux suspensions plus concentrées.

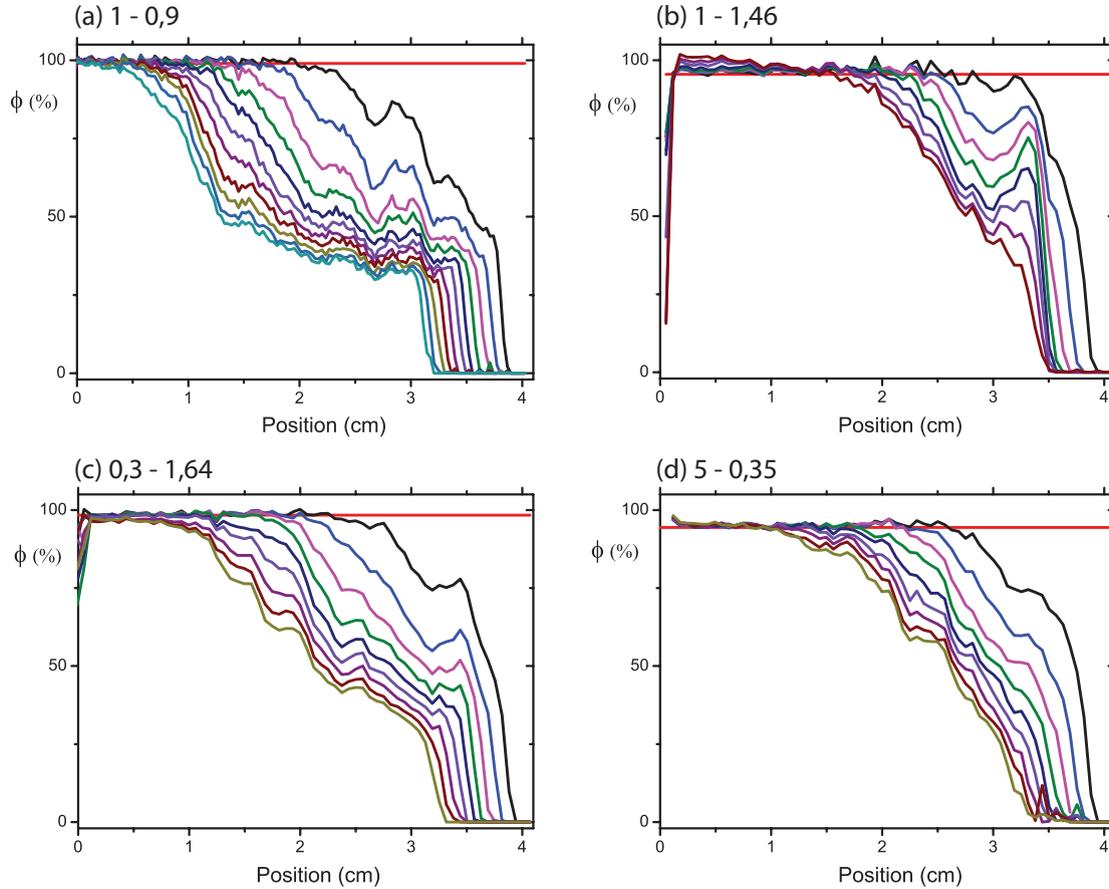


FIGURE 3.33 – Profils de saturation en eau dans un milieu poreux initialement saturé d’une suspension de microgels. Nous mesurons ces profils toutes les 2 heures pendant 2 jours, nous représentons ici un profils toutes les 10 heures par soucis de clarté. La ligne rouge indique la saturation initiale. (a) Microgels préparés avec 1% d’agent réticulant en suspension à $\zeta = 0.9$; (b) 1% et $\zeta = 1.64$; (c) 0.3% et $\zeta = 1.64$ et (d) 5% et $\zeta = 0.35$

3.4.2 Transport à faible fraction volumique

Dans cette section, nous nous intéressons aux mécanismes à l’œuvre lors du séchage du milieu poreux initialement saturé par la suspension de microgels $c_r = 1\% - \zeta = 0.12$. Le taux de séchage baisse brusquement dans les premiers instants, puis il effectue un plateau à environ 0.28 g/h. A une saturation $\phi \simeq 0.8$, le taux de séchage commence une baisse progressive. Le séchage est deux fois plus lent à environ 0.15 g/h à $\phi \simeq 0.5$ (voir Figure 3.34).

Les profils de saturation mettent évidence une diminution uniforme de la saturation en eau (voir Figure 3.32). En outre, nous observons l’entrée d’un front sec sur quelques millimètres. Cette zone sèche, d’une longueur H , est négligeable par rapport à la taille de l’échantillon, mais comparable à la longueur de diffusion fixée par le taux de séchage dans la période de taux de séchage constant. Dans l’ensemble des expériences sur les suspensions de microgels, nous considérons $\delta^* = 2$ mm, valeur proche de celle calculée pour l’eau (équation 1.3 p.5) où $\delta = \delta^*/\omega = 6.6$ mm soit $\delta^* = 2.44$ mm. De la même

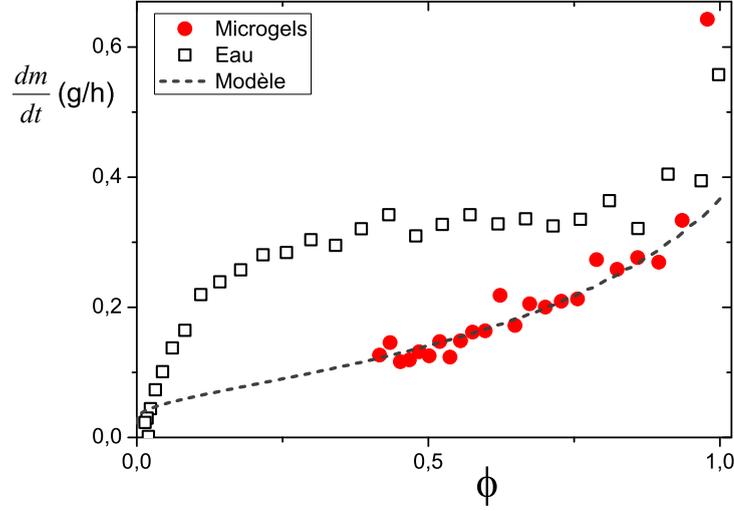


FIGURE 3.34 – Taux de séchage en fonction de la saturation moyenne dans un milieu poreux initialement saturé d’une suspension de microgels (cercles rouges, réticulation 1%; $\zeta = 0.12$); ou initialement saturé par de l’eau pure (carrés noirs). En ligne pointillée, le taux de séchage du modèle (équations 3.14 et 3.15).

manière que pour l’eau, le front sec repousse la position de l’évaporation à une distance plus grande de l’air extérieur et le taux de séchage est divisé par un facteur $\delta^*/(H + \delta^*)$. Ainsi nous mesurons H à partir des profils de saturation en eau, comme la dernière position où le signal en eau est au dessus du bruit de la mesure. La résolution spatiale des profils IRM étant de 0.3 mm, le front sec mesuré progresse par à coups (voir insert Figure 3.35). Nous observons l’entrée du front sec après 13 heures de séchage pour $\phi = 0.74$, ce qui correspond à la fin de la période à séchage constant. La baisse du taux de séchage induite par l’augmentation de la longueur de diffusion $\delta^*/(H + \delta^*)$ est en bon accord avec la baisse de taux de séchage $\frac{dm}{dt}$ avec la saturation (voir figure 3.35). Le phénomène est semblable à l’entrée du front sec à la fin du séchage de l’eau pure (voir Figure 3.5) et conforte l’idée que la baisse du taux de séchage est due à la progression d’un front sec et à l’augmentation de la longueur de diffusion pour la vapeur d’eau.

La différence avec le cas de l’eau pure est qu’ici le front sec pénètre l’échantillon dès une saturation résiduelle moyenne est $\phi \simeq 0.75$ alors que cela ne se produit que vers $\phi \simeq 0.2$ dans le cas de l’eau pure. Les particules en suspension ont donc une nette influence sur l’apparition anticipée du front sec. Nous n’avons pas d’information sur la distribution en particules, mais nous savons que la distribution de l’eau est uniforme dans l’échantillon sous le front sec. Les rééquilibrages capillaires sont donc dominants, ce qui est cohérent car la viscosité de la suspension initiale est très proche de celle de l’eau (voir Tableau 3.1). Ces rééquilibrages conduisent à l’écoulement de l’eau vers la surface. Comme pour les particules de Ludox, les microgels sont advectés par l’eau. La taille des particules ($a \sim 1 \mu m$) rend

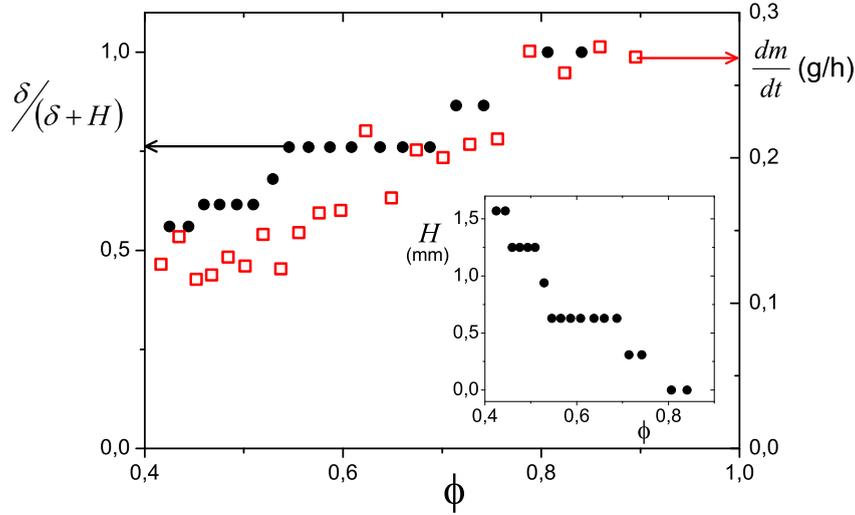


FIGURE 3.35 – A partir des profils de saturation en eau dans l'échantillon initialement saturé d'une suspension de microgels (réticulation 1% ; $\zeta = 0.12$), nous mesurons le front sec H , présenté en fonction de la saturation en insert. $H + \delta^*$ est la nouvelle longueur de diffusion plus grande que la couche limite $\delta^* = 2$ mm. Sur l'axe de gauche, $\delta^*/(H + \delta^*)$ (cercles noirs) est la baisse de séchage attendu par l'augmentation de la longueur de diffusion ; sur l'axe de droite, les carrés représentent le taux de séchage. En axe des abscisses, la saturation est commune.

la diffusion négligeable quand le taux de séchage varie entre $V_e \simeq 10^{-6} - 10^{-7}$ m/s :

$$V_d = \frac{k_B T}{\pi \mu a L} \simeq 3.3 \cdot 10^{-11} \text{ m/s} \quad (3.13)$$

En outre, les particules sont suffisamment petites devant la taille des pores $257/3.4 \sim 75 \mu\text{m}$ pour ne pas boucher les pores.

Il est donc probable que la zone sèche est similaire à la zone compactée pour les particules rigides. Sur la figure 3.36, nous comparons le séchage de la suspension de microgels et de Ludox. Le séchage est plus rapide que pour la suspension de Ludox à 10%. Dans les premières heures, le séchage des microgels est plus rapide initialement que pour les deux échantillons saturés par les suspensions de Ludox (5 – 10%), cela peut être dû aux conditions de séchage légèrement variables. Finalement la cinétique de séchage semble intermédiaire entre les deux concentrations de Ludox, alors que la fraction volumique est plus importante à 12%. Par analogie au Ludox, faisons l'hypothèse du transport des particules de microgel vers la surface libre par un procédé similaire à celui des particules de Ludox décrit dans la section 3.2. Les particules sont advectées par l'écoulement et s'accumulent près de la surface jusqu'à une fraction maximale ζ_m , ce qui entraîne la progression d'un front de compaction dans l'échantillon. Sous ce front de compaction, la diffusion étant négligeable, la suspension reste à la fraction volumique initiale ζ_0 . Il est probable que pour les microgels $\zeta_m > 1$. En outre, la zone "compactée" est complètement sèche, car les microgels se compriment et l'eau interne aux particules s'évapore également. Ces

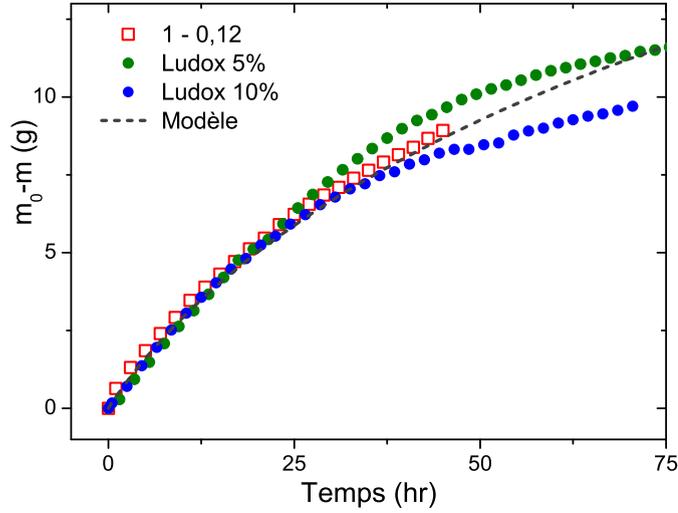


FIGURE 3.36 – Perte de masse d’eau en fonction du temps de séchage du milieu poreux initialement saturé : de la suspension de microgels à $\zeta = 0.12$ (carrés rouges) ; de Ludox à $\zeta = 0.05$ (cercles verts) ; de Ludox à $\zeta = 0.1$ (cercles bleus) et pour le modèle de propagation d’un front de compaction adaptée pour les microgels (ligne pointillée grise).

deux différences avec les particules rigides expliquent que le front de compaction soient plus lent à progresser et que la perte de masse soit plus rapide que pour la même fraction volumique de particules rigides.

Nous pouvons réécrire les équations différentielles couplant l’évolution du taux de séchage, de la saturation en eau et la progression du front de compaction (équations 3.6, 3.7 et 3.9 page 88). L’équation 3.6 considérant que le taux de séchage diminue avec la progression du front de compaction reste inchangée. La relation entre le taux de séchage et la propagation du front de compaction est modifiée. Pour que le front progresse d’une couche incrémentale dz , dans la partie saturée des pores $\omega\tilde{\phi}/(1 - \zeta_0)$, il faut évaporer l’eau non incluse dans les microgels $1 - \zeta_0$; puis advecter des particules accompagnant une quantité d’eau $(\zeta_m - \zeta_0)(1 - \zeta_0)/\zeta_0$ qui s’évapore également ; finalement les microgels compactés sèchent à une fraction volumique ζ_s , soit une quantité supplémentaire d’eau $1 - \zeta_m/\zeta_s$:

$$J = [(1 - \zeta_0) + (\zeta_m - \zeta_0)(1 - \zeta_0)/\zeta_0 + (1 - \zeta_m/\zeta_s)] \frac{\tilde{\phi}}{1 - \zeta_0} \frac{dz}{dt} \quad (3.14)$$

$$J = [\zeta_m(1 - \zeta_0) + \zeta_0(1 - \zeta_m/\zeta_s)] \frac{\tilde{\phi}}{\zeta_0(1 - \zeta_0)} \frac{dz}{dt}$$

La zone sous le front de compaction se désature uniformément donc l’équation 3.8 est identique :

$$(\zeta_m - \zeta_0) \tilde{\phi} \frac{dz}{dt} = -\zeta_0(L - z) \frac{d\tilde{\phi}}{dt} \quad (3.15)$$

La distribution finale de particules suit donc une loi puissance comme pour les particules rigides (équation 3.10) avec un exposant adapté :

$$\frac{V_{sec}}{V_{pore}} = \frac{\zeta_m}{\zeta_s} (1 - z/L)^{(\zeta_m - \zeta_0)/\zeta_0} \quad (3.16)$$

Dans ce modèle, la compaction des microgels est caractérisée par 2 paramètres : ζ_m la fraction volumique de compaction et ζ_s la fraction volumique des microgels totalement sec. Nous connaissons l'ordre de grandeur de cette dernière, en considérant qu'à l'état sec, $c_p = 1g/L$ et donc $\zeta_s = c_{p0}/\zeta_0$ avec c_{p0} la concentration massique initiale. Nous estimons ainsi $\zeta_s = 35.34$ (ce qui correspond au coefficient de proportionnalité entre fraction massique et volumique k défini au Chapitre 2). Au delà d'une fraction volumique de 1, la suspension est très visqueuse et les particules se compriment, nous choisissons donc $\zeta_m = 1$. Rappelons que $\delta^* = 2$ mm. La perte d'eau de l'échantillon au cours du temps obtenue est présentée sur la figure 3.36. Nous pouvons donc considérer que si le séchage d'une suspension de 12% de microgels semble encadré par les cinétiques de séchage de 5% et 10% de particules rigides, en réalité la cinétique est relativement différente. En particulier, le séchage initial est plus rapide, car plus d'eau doit s'évaporer pour faire progresser le front et donc diminuer le taux de séchage. Dans le modèle nous sous-estimons le taux de séchage initial mais la baisse du taux de séchage avec la saturation est correctement représentée (voir Figure 3.34).

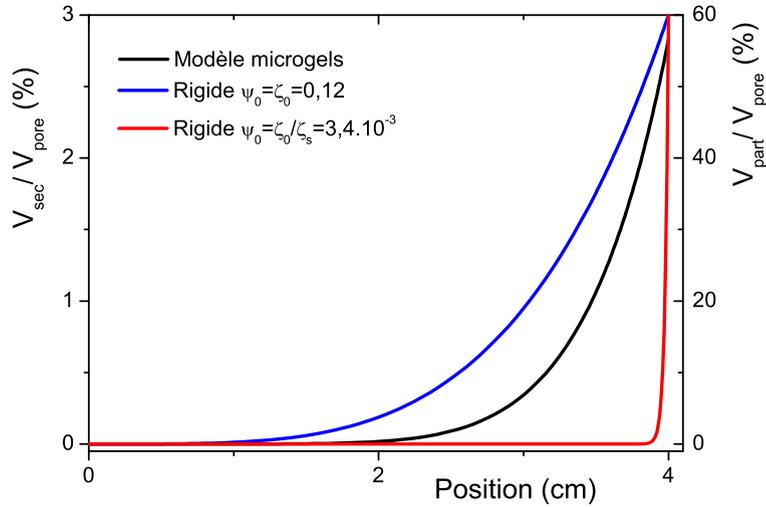


FIGURE 3.37 – Distribution finale d'après la solution analytique du modèle adaptée (équation 3.16) (ligne noire, échelle des ordonnées de gauche). La distribution finale pour suspensions de particules rigides comparables : Fraction volumique initiale identique $\psi_0 = \zeta_0 = 0,12$ (ligne bleue, échelle des ordonnées de droite) et fraction volumique sèche identique $\psi_0 = \zeta_0/\zeta_s = 3,4 \cdot 10^{-3}$ (ligne rouge, échelle des ordonnées de droite).

Ainsi le dépôt de microgels occupe un volume très faible des pores avec un maximum de 3% à la surface : ce qui correspond à ζ_m/ζ_s . Après séchage complet, les particules de

microgels sont comprimées et forment des particules denses. Nous pouvons comparer la distribution finale (d’après l’équation 3.16) avec celle de particules rigides initialement à la même fraction volumique $\zeta_0 = 0.12$ et à la même fraction volumique moyenne finale ζ_0/ζ_s . Dans le premier cas, les particules rigides occupent plus de volume après séchage car les microgels se compriment. La répartition est moins concentrée près de la surface, car le front de compaction progresse plus vite dans l’échantillon. La distribution finale de particules rigides initialement à la fraction volumique ζ_0/ζ_s a un pic de concentration près de la surface, où les particules occupent jusqu’à 60% de la porosité. Cependant le volume de particule étant identique, le reste de l’échantillon est presque vide de particules comparé à la distribution des microgels secs.

Le séchage d’une suspension de microgels à une fraction volumique faible est régi par des mécanismes proches de ceux des particules rigides : rééquilibrages capillaires et transport de particules vers la surface libre. Cependant la compressibilité des particules molles modifie la progression du front de compaction et ainsi la cinétique de séchage. Du point de vue du contrôle des matériaux, les particules molles ouvrent des perspectives plus larges que les particules rigides pour le contrôle du taux de séchage. Cette possibilité est explicitée dans le modèle de la cinétique de séchage qui possède maintenant des paramètres ajustables sur la nature des particules (ζ_m et ζ_s) en plus de la fraction volumique initiale ζ_0 qui était le seul paramètre de la suspension modifiant le taux de séchage pour les particules rigides.

3.4.3 Fraction volumique élevée

Pour les quatre autres échantillons à la fraction volumique plus élevée, le séchage est relativement plus lent. La présence d’une zone totalement saturée au fond des échantillons, alors que le séchage est avancé, met en évidence l’absence de rééquilibrages capillaires des grands pores du bas de l’échantillon (saturés) vers les pores de la surface (secs). Nous pouvons examiner les vitesses de séchage V_e et de rééquilibrages capillaires V_{cap} . Les conditions extérieures sont très proches de celle présentées précédemment donc $V_e \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ m/s. L’expression de V_{cap} reste identique à celle de l’équation 1.29 (page 21). Cependant les caractéristiques macroscopiques du fluide ne sont plus aussi proches de celles de l’eau pure, comme c’était le cas aux faibles concentrations. Notons que nous n’avons pas fait de mesure de tension de surface. Les microgels peuvent modifier la tension de surface, mais l’impact reste limité : pour un bon surfactant, la tension de surface entre l’eau et l’air γ diminue d’un facteur 2.

Le second paramètre du fluide influençant V_{cap} est la viscosité : μ augmente de plus d’un ordre de grandeur (voir Tableau 3.1). Ainsi V_{cap} diminue d’un facteur que nous estimons entre 14 et 80 :

$$V_{cap} = 7 - 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s} \quad (3.17)$$

$V_{cap} \sim V_e$ ne semble pas être suffisant pour produire les rééquilibrages capillaires.

Le fluide dans la région basse est immobile, nous pouvons considérer que la cinétique sera proche de celle du tube cylindrique où le fluide ne s’écoule pas vers la surface libre ; la cinétique est alors gouvernée par la diffusion (voir équation 1.31 p. 22). Nous faisons

l'équivalence avec le tube cylindrique où le séchage, sans écoulement, est contrôlé par la diffusion. La masse d'eau s'écrit : $m = S_0 \phi_{pore} \rho_0 z_0$ où z_0 est la position du front sec. Le taux de séchage est :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{S_0 \phi_{pore} D n_{vap}}{L - z_0 + \delta^*} \quad (3.18)$$

et la cinétique de séchage suivante :

$$\begin{aligned} L - z_0 &= \sqrt{\frac{2Dn_{vap}}{\rho_0} t + \delta^{*2}} - \delta^* \\ m &= \rho_0 S_0 \phi_{pore} \left(L - \sqrt{\frac{2Dn_{vap}}{\rho_0} t + \delta^{*2}} + \delta^* \right) \\ \frac{dm}{dt} &= - \frac{S_0 \phi_{pore} D n_{vap}}{\sqrt{\frac{2D(n_{vap} - n_0)}{\rho_0} t + \delta^{*2}}} \\ T_{diff} &= \frac{((L + \delta^*)^2 - \delta^{*2}) \rho_0}{2Dn_{vap}} \simeq 387 \text{ heures} \end{aligned} \quad (3.19)$$

où T_{diff} est le temps de séchage total de l'échantillon.

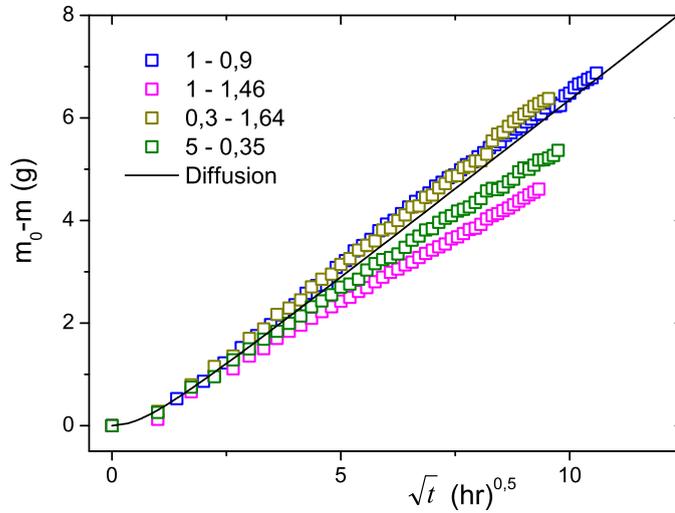


FIGURE 3.38 – Perte de masse d'eau en fonction de la racine carrée du temps de séchage du milieu poreux initialement saturé d'une suspension de microgels. La légende indique le pourcentage d'agent de réticulation suivi de la fraction volumique initiale. La ligne noire représente le séchage diffusif théorique de l'équation 3.19.

Pour tous les échantillons de microgels considérés, la perte de masse évolue bien comme \sqrt{t} (voir Figure 3.38), cependant le coefficient de proportionnalité varie entre les expériences. Ainsi (1 – 0.9) et (0.3 – 1.64) sont très proches du séchage diffusif décrit par les

équations 3.19. Par contre les deux autres échantillons (1 – 1.46) et (5 – 0.35) sèchent significativement plus lentement. Pour (5 – 0.35), la pente est 15% plus faible que celle du modèle diffusif et l'écart est de 24% pour (1 – 1.46). Si nous extrapolons cette tendance jusqu'au séchage complet le temps de séchage augmente respectivement de 38% ($\frac{1}{(1-0.15)^2} - 1$) et de 73%. Le temps de séchage complet T_{diff} de 387 heures augmente à 536 et 672 heures. Cette cinétique de séchage est étonnante étant donnée que le séchage diffusif devrait être le séchage le plus lent possible.

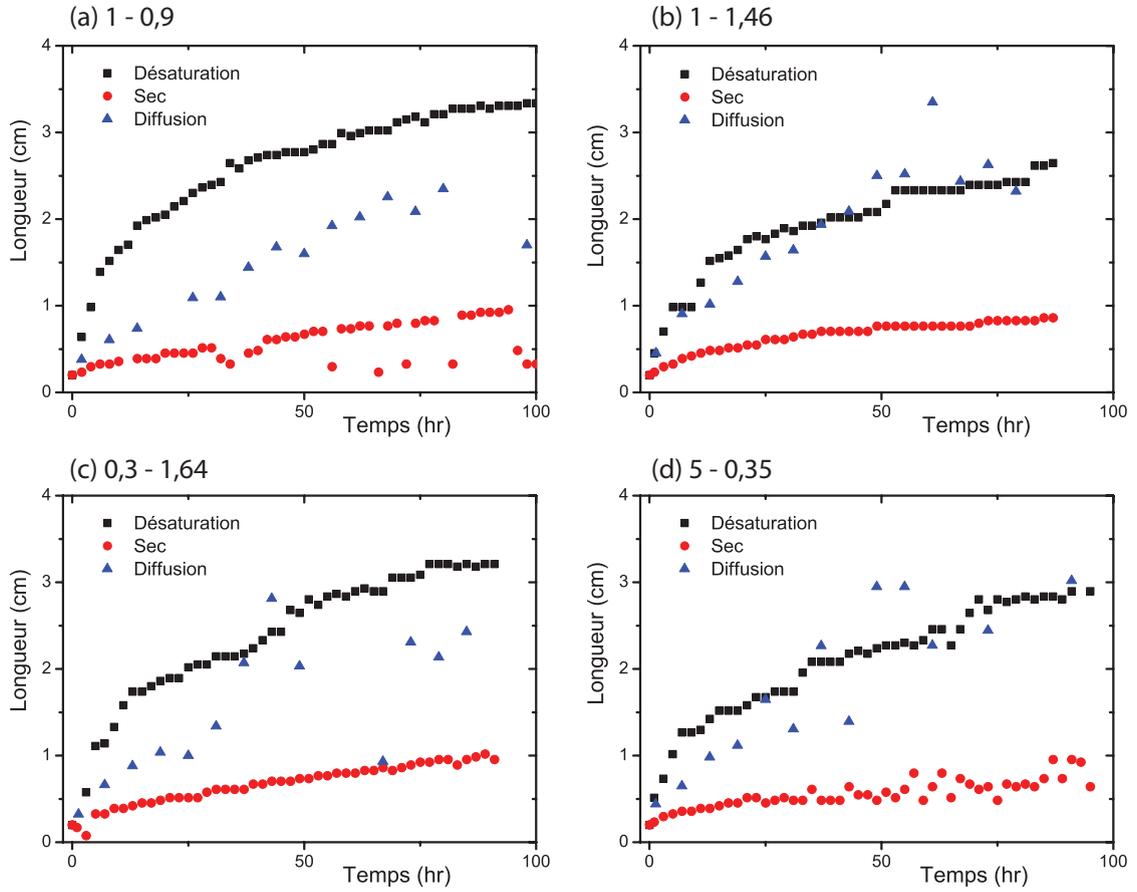


FIGURE 3.39 – Position des fronts de désaturation et sec en fonction du temps comparée à la longueur de diffusion équivalente, qui exprime le taux de séchage. (a) Microgels préparés avec 1% d’agent réticulant en suspension à $\zeta = 0.9$; (b) 1% et $\zeta = 1.64$; (c) 0.3% et $\zeta = 1.64$ et (d) 5% et $\zeta = 0.35$

Pour essayer de comprendre comment s’évapore l’eau dans le milieu poreux, la présence d’un front sec nous amène, à nouveau, à considérer la diffusion de la vapeur d’eau dans le milieu poreux sur une longueur qui diminue le taux de séchage suivant l’équation 3.6. Ainsi le taux de séchage s’exprime comme une longueur que nous pouvons comparer à la longueur du front sec, mesurée à la dernière position contenant de l’eau. Nous constatons que dans nos quatre échantillons la longueur de diffusion $z + \delta^*$ est plus grande que la taille de la zone sèche $H + \delta^*$ (voir Figure 3.39) : alors que le front sec reste à moins de 1 cm de la surface libre, la longueur de diffusion dépasse toujours 2 cm

à la fin de l'expérience. La distribution d'eau a une seconde longueur caractéristique : la longueur de la surface libre à la zone saturée (front de désaturation d), mesurée comme la dernière position où la saturation est de plus de 95% la saturation initiale. Au niveau du front de désaturation, tous les pores sont saturés en eau, donc l'évaporation de cette eau constitue une borne supérieure pour la longueur de diffusion. Nous observons en effet que la longueur de diffusion reste globalement inférieure à la longueur de désaturation. Pour les deux échantillons séchant le plus lentement, (1 – 1.46) et (5 – 0.35), la longueur de diffusion est très proche de la longueur de désaturation.

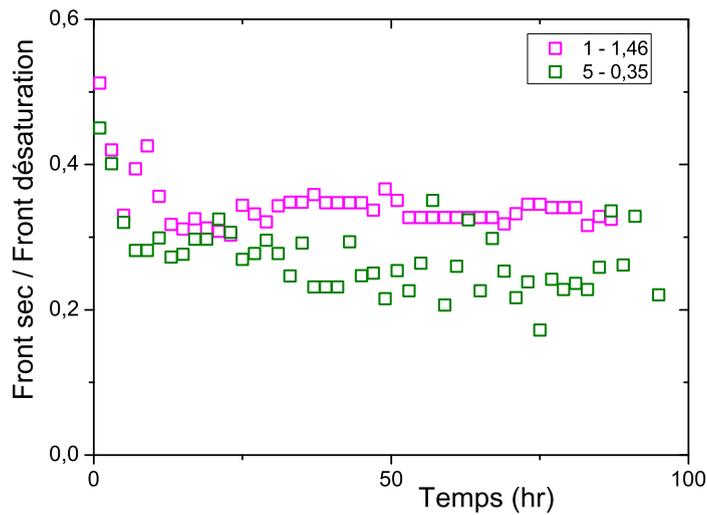


FIGURE 3.40 – Rapport entre les longueurs du front sec et du front de désaturation en fonction du temps pour les différentes suspensions de microgels. La légende indique le pourcentage d'agent de réticulation suivi de la fraction volumique initiale.

Dans ces deux cas, tout se passe comme si l'eau s'évaporait au niveau du front de désaturation puis diffuse jusqu'à la surface libre. L'air est saturée en vapeur d'eau au front de désaturation puis l'humidité relative diminue linéairement dans l'échantillon, jusqu'à 0 à une distance δ^* au dessus de la surface libre. Ce gradient constant entraîne le flux de vapeur d'eau par diffusion. Entre le front de désaturation et le front sec, certains pores sont saturés en liquide (suspensions de microgels) à une humidité relative inférieure à 100%. Nous pouvons estimer l'humidité relative au front sec par $\frac{H+\delta^*}{d+\delta^*}$. Après une courte période d'établissement, le ratio entre les fronts s'établit à une valeur constante autour de 25% pour (5 – 0.35) et de 33% pour (1 – 1.46) (voir Figure 3.40). Ce qui signifie que l'humidité relative est de l'ordre de 25 – 35% au niveau du front sec et qu'entre le front sec et le front de désaturation, la suspension de microgels est composée en grande majorité d'eau en présence d'air non saturé en vapeur d'eau.

L'air à une humidité relative de 100% est en équilibre avec de l'eau liquide. La question se pose de savoir si les microgels ont une capacité rétentrice d'eau ; plus exactement s'il y a un équilibre entre de l'air non saturé en vapeur d'eau et des microgels concentrés.

3.4.4 Rétention d'eau

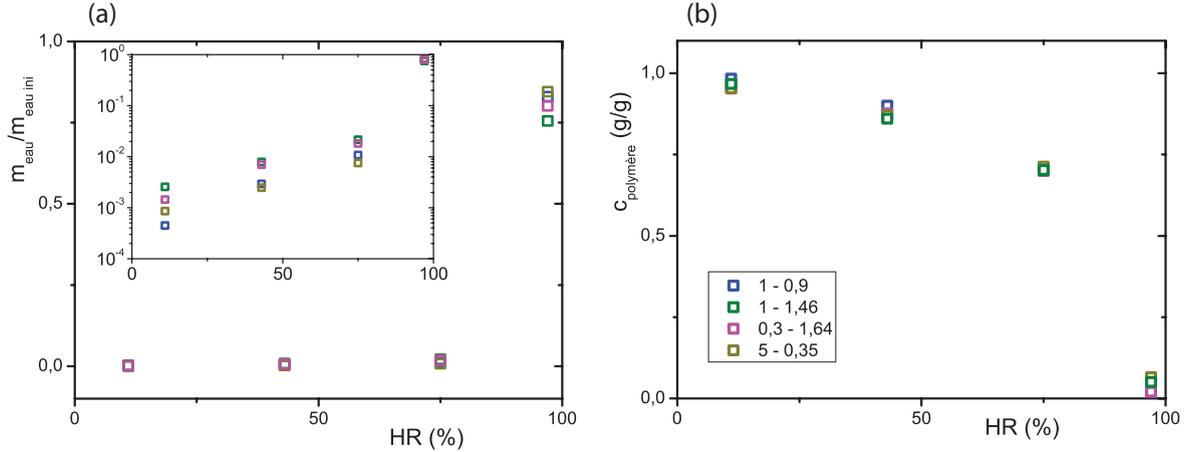


FIGURE 3.41 – (a) Masse d'eau résiduelle normalisée par la masse d'eau initiale pour des suspensions de microgels à l'équilibre à différentes humidités relatives (HR = 97 – 75 – 43 – 11%). En insert les mêmes données avec l'axe des ordonnées logarithmique. (b) Concentration massique en microgels (masse sèche / masse de l'échantillon) pour les mêmes expériences qu'en (a).

Nous laissons s'équilibrer des suspensions de microgels sous humidité relative contrôlée par de l'eau saturée en sel fixant l'humidité à HR= 97 – 75 – 43 – 11% jusqu'à ce que la masse soit constante pendant 48 heures. Nous mesurons la masse d'équilibre ainsi que la masse sèche après évaporation complète à l'étuve à 105° C. Nous connaissons ainsi la masse d'eau initiale, la masse d'eau d'équilibre et la masse de microgels. La quantité d'eau est encore importante à HR= 97%, mais diminue ensuite abrutement à une quantité d'eau d'environ 1% la masse d'eau initiale. Aux plus faibles HR, les microgels contiennent très peu d'eau et continuent de se concentrer progressivement (voir figure 3.41). Remarquons que la grande quantité d'eau encore présente à HR= 97% n'est pas une situation d'équilibre car la cinétique est très lente. En outre, les microgels possèdent tout de même une capacité de rétention (de l'ordre de 1% à 0.1% des suspensions initiales étudiées). Cette rétention semble liée à la concentration en polymère, $c_{\text{polymère}} = \frac{m_{\text{polymère}}}{m_{\text{total}}}$, et la structure du réseau des particules de microgels (pourcentage de réticulation) ne joue pas un rôle significatif. Cette rétention de l'ordre de 1% de l'eau initiale est donc négligeable par rapport aux observations de teneur en eau de l'ordre de 20 – 50% au niveau du front sec (voir Figure 3.41). La rétention d'eau des microgels à l'équilibre ne peut donc pas expliquer ce phénomène.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse d'un mécanisme à la dynamique très lente. Pour comprendre la lenteur des microgels à sécher, nous pouvons nous référer aux travaux de G. Scherer présentés au Chapitre 1 (page 32). Les microgels sont très peu perméables (avec une taille de maille de l'ordre du nanomètre [34]) et déformables. Ainsi le séchage d'une partie de la suspension concentrée forme une croûte. Le transfert est alors très lent et conduit à l'évaporation d'eau dans une partie de la suspension encore relativement diluée avant que la région plus proche de la surface ne soit encore complètement sèche. Ainsi la longueur de diffusion augmente plus vite que le front sec ; cependant quand l'écart devient

trop important l'air en contact devient de plus en plus sec ce qui accélère le séchage des microgels concentrés.

Ce mécanisme demande à être vérifié par des expériences de suivi du séchage de suspensions de microgels. Pour avoir une compréhension plus fine de la compaction des microgels, nous avons utilisé des milieux poreux modèles, des tubes capillaires, que nous pouvons observer optiquement et ainsi suivre l'évolution des suspensions de microgels. Les résultats préliminaires de ses systèmes sont présentés au Chapitre 4.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié le séchage dans des empilements granulaires permettant une nette séparation d'échelle entre la taille de l'échantillon (cm), des pores ($100 \mu m$) et des particules ($1 - 0.01 \mu m$).

Le séchage de l'eau met en évidence deux régimes de séchage successifs. La majorité de l'eau (80%) est extraite à un taux de séchage constant fixé par les conditions extérieures; puis la diminution de la perméabilité relative de l'eau liquide entraîne l'entrée d'un front sec, ce qui augmente la longueur de diffusion et diminue ainsi le taux de séchage. Dans la période de séchage constant, l'entrée de l'air dans les pores se fait par des rééquilibrages capillaires qui vident brusquement les grands pores pour alimenter les petits pores de la surface; en moyenne ces réajustements correspondent à un écoulement vers la surface libre.

Nous observons la migration des particules vers la surface lors du séchage d'un milieu poreux initialement saturé de café. Nous avons montré que dans nos gammes de vitesse de séchage les particules sont advectées par l'écoulement résultant des rééquilibrages capillaires. Les mesures IRM nous permettent de visualiser la compaction des particules (Ludox) à environ 60% et la progression du front de compaction dans l'échantillon. Nous établissons ainsi un mécanisme de transport des particules qui s'accumule dans les films d'eau. Par rééquilibrages capillaires, la distribution d'eau diminue uniformément sur la hauteur de l'échantillon. L'évaporation de l'eau se fait sous la région compactée, ce qui réduit le taux de séchage car la longueur de diffusion augmente. Ce mécanisme permet d'établir un système d'équations différentielles prédisant la cinétique de séchage et la migration des particules. La porosité se trouve réduite du fait du dépôt des particules, mais la taille moyenne des pores n'est sensiblement réduite que sur une très faible distance près de la surface libre.

Le séchage des gels de particules ne permet pas le transport des particules mais la désaturation en eau reste uniforme. L'eau s'écoule dans le réseau formé par les particules et les billes de verre.

Le séchage des particules molles (microgels) est lent; les particules se concentrent et sèchent complètement. A faible fraction volumique, le séchage est proche de celui des particules rigides, avec un front sec correspondant à la migration des particules. A forte fraction volumique, les rééquilibrages capillaires sont faibles. Un front sec progresse et le séchage est très lent. Ce qui pose la question de la possibilité d'un équilibre entre la suspension de particules et de l'air non saturée en vapeur d'eau. Nos résultats montrent que, dans ce cas, les suspensions sont alors très sèches. Ainsi la cinétique de séchage des suspensions, lorsqu'elles sont très concentrées, est déterminante dans leur séchage dans les milieux poreux. Il est donc nécessaire de mieux comprendre la compaction des particules.

Chapitre 4

Milieux poreux modèles

Sommaire

4.1 Eau	120
4.1.1 Visualisation	120
4.1.2 Présence de films épais	123
4.1.3 Cinétique de séchage	127
4.1.4 Modélisation par Elements Finis	129
4.1.4.1 Méthodes	129
4.1.4.2 Résultats	131
4.1.5 Géométries simplifiées	132
4.2 Particules rigides	137
4.2.1 Résultats	137
4.2.2 Mécanisme de transport	139
4.3 Particules molles	144
4.3.1 Observations générales	144
4.3.2 Compaction des microgels	152
Conclusion du chapitre	157

Le séchage des milieux poreux est complexe et difficilement observable. Pour simplifier les contraintes expérimentales, nous utilisons des milieux poreux modèles. Dans ce chapitre, nous observons l'évaporation de l'eau dans un tube de section rectangulaire suivant les procédures décrites page 53 du Chapitre 2. Il a été montré que des tubes, fermés à une extrémité et exposés à l'atmosphère extérieure à l'ouverture, ont des comportements proches des milieux poreux complexes malgré l'absence de réseau 3D (voir Chapitre 1 page 24).

Nous commençons par observer le séchage de l'eau pure qui se révèle à lui seul riche d'enseignement. Nous mettons en évidence l'importance de la microstructure dans l'établissement de films d'eau reliant le ménisque principal à la surface libre. Ces films sont importants pour le transport de l'eau vers l'entrée du tube. En outre, le taux de séchage diminue alors que de l'eau est toujours présente à la surface libre de l'échantillon contrairement aux observations habituelles des milieux poreux associant la baisse du taux de séchage à l'entrée d'un front sec (voir Chapitres 1 et 3). Des simulations par éléments finis mettent en évidence la localisation de l'évaporation près de la surface libre et l'importance de la forme de l'interface sur le taux de séchage.

Dans un second temps, nous utilisons ces tubes pour observer le séchage des suspensions de particules (rigides et molles) et visualiser la formation du front de compaction. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la compaction des particules dans leur répartition finale. Les analyses présentées sont préliminaires et auront besoins d'être complétés pour nous permettre de faire le rapprochement avec la cinétique de séchage. Dans cette géométrie modèle nous étudions également des suspensions de microgels initialement concentrées pâteuses.

4.1 Eau

Dans cette partie, nous étudions le séchage de l'eau pure dans un tube de section rectangulaire horizontal pour supprimer les effets gravitaires mis en évidence dans les tubes [7]. Nous enregistrons des images au cours du temps permettant de connaître la distribution du liquide et nous reproduisons l'expérience pour mesurer la masse.

4.1.1 Visualisation

Nous observons le tube à l'aide d'une caméra et d'un éclairage en transmission. La ligne de l'interface eau/air et les bords de la géométrie sont identifiables par contraste. La résolution des images est de $13 \mu m$. Nous présentons des images représentatives des étapes du séchage sur la figure 4.1 et utilisons ces configurations notées de a à f dans les autres figures et dans l'ensemble des analyses. Initialement le tube est complètement rempli d'eau, la saturation est $\frac{m_{eau}}{m_{eau\ ini}} = 1$. L'interface eau/air rentre dans la géométrie avec le temps, alors que l'eau reste au contact de la surface libre sur les 2 bords (voir Figure 4.1.a). Avec l'évaporation de l'eau, un doigt d'air progresse dans le tube (voir Figure 4.1.b-d) selon le schéma présenté au Chapitre 2 page 53. La forme du doigt reste relativement constante avec un ménisque principal formant un demi-cercle de rayon $r_c \simeq 0.6 \text{ mm}$ qui

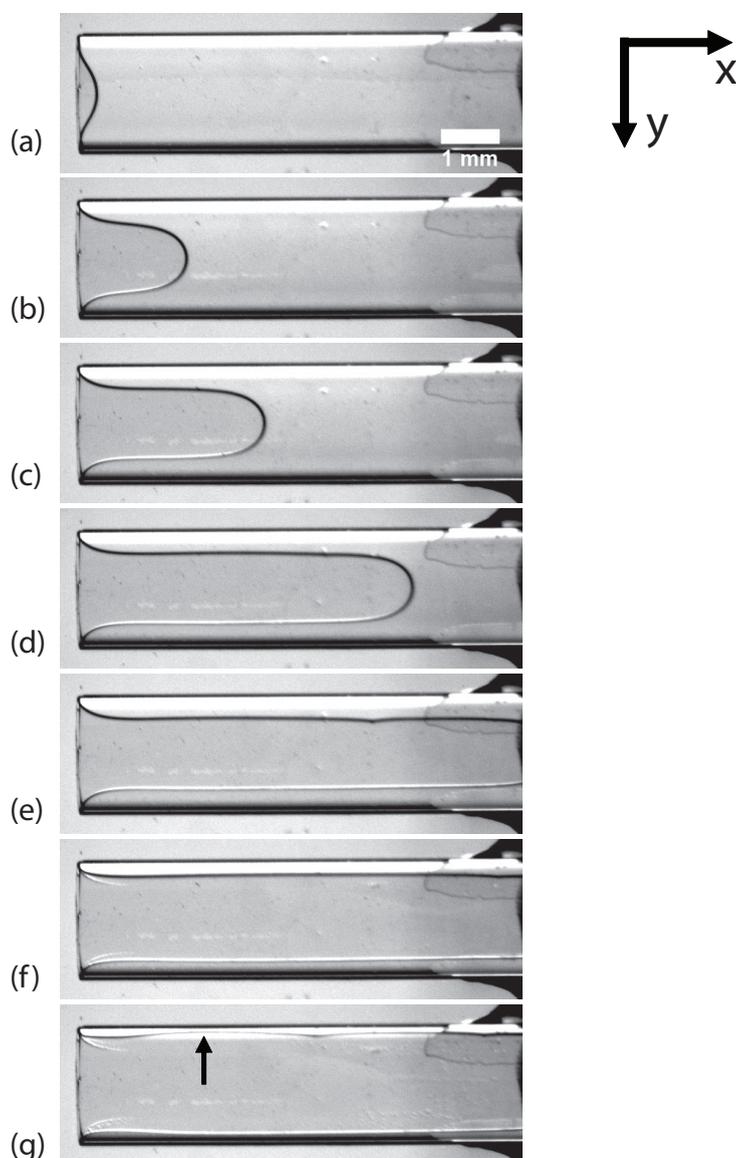


FIGURE 4.1 – Séquence d’images du tube ouvert à gauche selon la mise en place de la figure 2.17 (page 54) au cours du séchage et initialement saturé d’eau déionisée. (a) début de l’acquisition et après 17 (b), 34 (c), 68 (d), 103 (e), 137 (f) et 163 minutes de séchage. La flèche sur l’image (g) indique la disparition du film épais.

progresses à une vitesse constante vers le fond du tube. Le long des bords, le ménisque laisse deux films d’eau d’épaisseur constante $w_0 \simeq 0.4$ mm. Ainsi étant donné la largeur $W = 2$ mm du tube, derrière le ménisque principal, l’air occupe $\frac{W-2w_0}{W} \simeq 60\%$ de la section. En outre, quand le ménisque atteint le fond du tube, la saturation moyenne est d’environ 0.4. Ensuite, les deux films d’eau rétrécissent uniformément (voir Figure 4.1.e-f). La ligne noire de l’interface a une épaisseur d’environ 7 pixels soit $90 \mu m$, ce qui est du même ordre de grandeur que l’espacement du tube $H \simeq 100 \mu m$. Lorsque les films deviennent très fins de l’ordre de $100 \mu m$, ils ne sont plus d’épaisseur uniforme comme l’indique la

flèche sur la figure 4.1.g. Le film d'eau ne disparaît probablement pas, mais la proximité de multiples interfaces entre l'air, l'eau et le verre rendent l'observation peu fiable. Le coin de la géométrie est arrondi, il est donc peu probable que les films d'eau s'établissent dans les coins de la section rectangulaire comme représenté sur la figure 4.6.b.

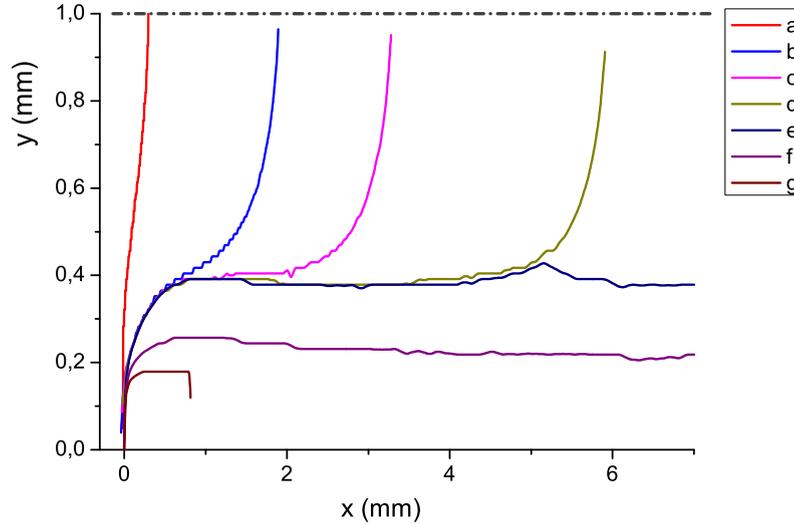


FIGURE 4.2 – Position de l'interface eau/air des images de la figure 4.1. Nous représentons la moitié de l'interface correspondant à la partie supérieure des images. L'entrée du tube est à $x = 0$, l'axe du tube est à $y = 1$ mm.

Nous considérons le pixel le plus proche du bord pour définir l'épaisseur du film d'eau w comme la distance entre l'interface eau/air et le bord. A partir des images, nous pouvons extraire les positions de l'interface. Les interfaces pour les images c, d et e de la figure 4.1 se superposent sur une grande portion. Tant que le doigt progresse vers le fond du tube, l'épaisseur du film épais est constant le long de l'interface et au cours du temps : $w = 0.38$ mm pour $x > 1$ mm. En outre, à l'entrée du tube ($x = 0$) l'interface est également remarquablement constante pendant cette période. Finalement, l'interface se courbe au niveau du ménisque principal et rejoint l'axe de symétrie du tube en lui étant perpendiculaire. Quand le film d'eau rétrécit, la forme de l'interface proche de l'entrée est modifiée, atteignant l'épaisseur constante plus rapidement, à moins de 0.4 mm (f,g).

A la fin du séchage, les films rétrécissent. En outre la forme de l'interface près de l'entrée du tube, très stable pendant la progression du doigt d'air, semble évoluer rapidement entre e et f. Sur la figure 4.3, l'interface est stable dans une première période, puis les courbes se séparent après 0.1 mm pour rejoindre vers 0.4 mm des épaisseurs de films de plus en plus faibles. A partir de l'image f, l'interface s'éloigne de l'entrée du tube et atteint l'épaisseur uniforme plus rapidement. Pour l'image g, l'épaisseur des films est établie en 0.1 mm. En observant plus finement les 50 premiers microns, les 4 premières interfaces sont superposées alors qu'après f, le détachement est clairement marqué. Nous relierons ses observations sur la forme de l'interface avec la cinétique de séchage.

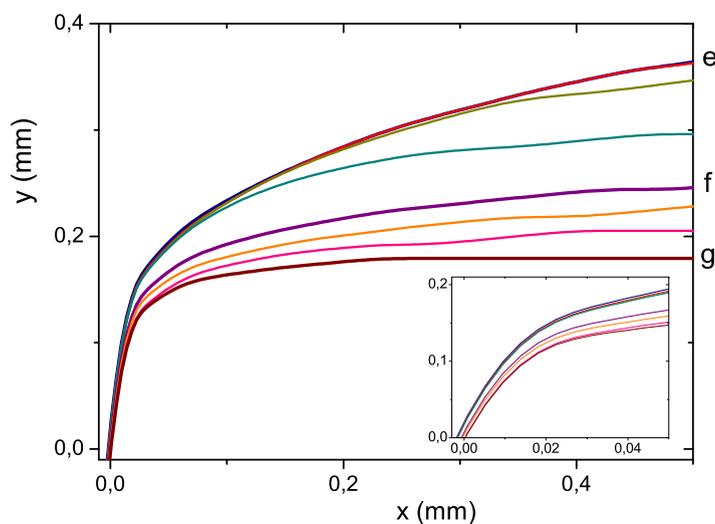


FIGURE 4.3 – Position de l’interface eau/air près de l’entrée du tube (à $x = 0$) à la fin du séchage pour les images e, f et g de la figure 4.1 ainsi que 5 autres images. Les images sont espacées régulièrement dans le temps de 8.6 minutes. L’interface se décale vers le bas avec le temps. L’insert est un agrandissement des premiers $50 \mu\text{m}$ près de l’entrée du tube.

4.1.2 Présence de films épais

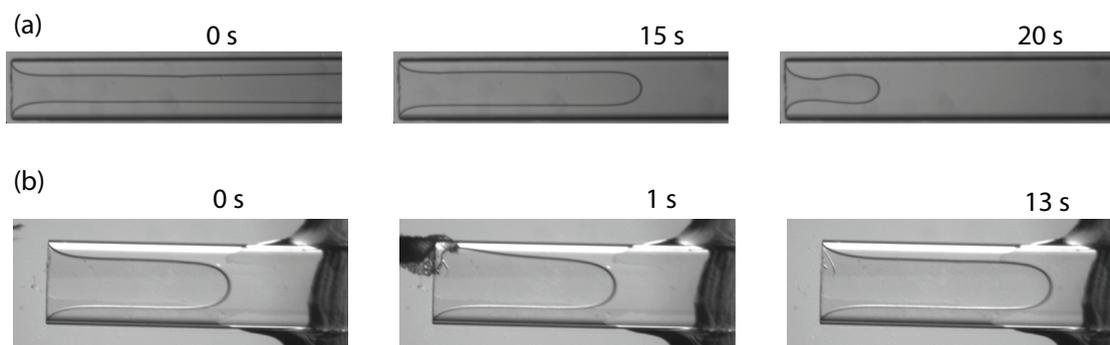


FIGURE 4.4 – (a) Dans le cas d’une imbibition à l’aide d’une pipette d’un tube de 5 cm de long initialement sec, l’interface conserve globalement des films épais d’épaisseur constante sur leur longueur. (b) Nous retirons de l’eau en utilisant un mouchoir qui pompe l’eau du tube par capillarité entre $t = 1$ seconde et 10 secondes. le mouchoir est visible sur la deuxième image en haut à gauche. L’interface établit sa forme d’équilibre en quelques secondes.

La forme de l’interface est très différente de celle observée dans les tubes de section carrée par le groupe de M. Prat [7]. Pour se convaincre que la forme de l’interface est bien un équilibre statique et ne dépend pas de la dynamique du séchage, nous réalisons quelques expériences simples. En ajoutant de l’eau à l’aide d’une pipette dans un tube sec et ouvert des deux côtés, nous observons que l’eau imbibe la géométrie en formant

bien deux films épais d'épaisseur constante le long des bords. Cependant l'imbibition est mal contrôlée et nous observons ici une interface en mouvement constant (voir Figure 4.4.a). Dans une autre expérience plus proche du séchage, nous retirons rapidement de l'eau en mettant l'entrée du tube au contact d'un mouchoir (voir Figure 4.4.b). Nous observons que le doigt d'air progresse et l'interface s'établit en moins d'une seconde avec une forme identique à celle observée à la figure 4.1 lors du séchage. Finalement, en plaçant le tube sous une cloche, le séchage est très lent mais, à une saturation donnée, la forme de l'interface est identique à celle du séchage plus rapide. Ces expériences permettent de conclure que la vitesse de retrait de l'eau n'a pas d'impact sur la distribution de l'eau dans le tube, nous observons toujours deux films d'eau épais.

Ainsi, la forme de l'interface est bien un équilibre statique[20]. Nous nous concentrons sur la période où le ménisque principal progresse dans le tube pour comprendre ce qui détermine w . La loi de Laplace relie la courbure de l'interface eau/air à la différence de pression entre l'air et l'eau. A l'équilibre, la pression dans le fluide est uniforme, sinon un écoulement aurait lieu. La courbure doit donc être constante le long de l'interface. En considérant que l'angle de contact de l'eau avec la surface du tube est nul, nous pouvons estimer les rayons de courbures le long de l'interface. Nous considérons que la faible pente a de la géométrie, ainsi dans la limite des petits angles $\cos(x) = 1$ et $\sin(x) = x$. La courbure se calcule approximativement par la somme $1/r_{xy} + 1/r_{yz}$ avec r_{xy} le rayon de courbure dans le plan d'observation et $r_{yz} \simeq h/2$ lié à l'espacement dans le tube.

La pente a de la section joue un rôle déterminant dans l'épaisseur w des films épais. Nous considérons que la variation de l'espacement dans la section est linéaire et augmente en s'éloignant du bord comme observé au MEB (voir figure 2.16 p.54) :

$$h = aw_0 + H_{min} \quad (4.1)$$

dans notre cas, $H_{min} = 95 \mu m$, $H_{max} = 115 \mu m$ et $a = \frac{115 - 95}{1000} = 2 \cdot 10^{-2}$.

Nous pouvons calculer la courbure en des points particuliers de l'interface. Ainsi, au niveau du ménisque principal, la courbure est :

$$\frac{1}{r_c} + \frac{2}{H_{max}} = 19.06 \text{ mm}^{-1}$$

Dans la région droite de l'interface, à 0.4 mm du bord, $h \simeq 105 \mu m$; la courbure y est donc de :

$$\frac{2}{h} \simeq 19.05 \text{ mm}^{-1}$$

A la surface libre, l'interface est incurvée sur une épaisseur $w = 0.4 \text{ mm}$ dans le plan d'observation, nous estimons la courbure à :

$$\frac{2}{H_{min}} - \frac{1}{w} \simeq 18.5 \text{ mm}^{-1}$$

Ces calculs approximatifs donnent des résultats très proches, ce qui tend à confirmer que la courbure est constante le long de l'interface eau/air.

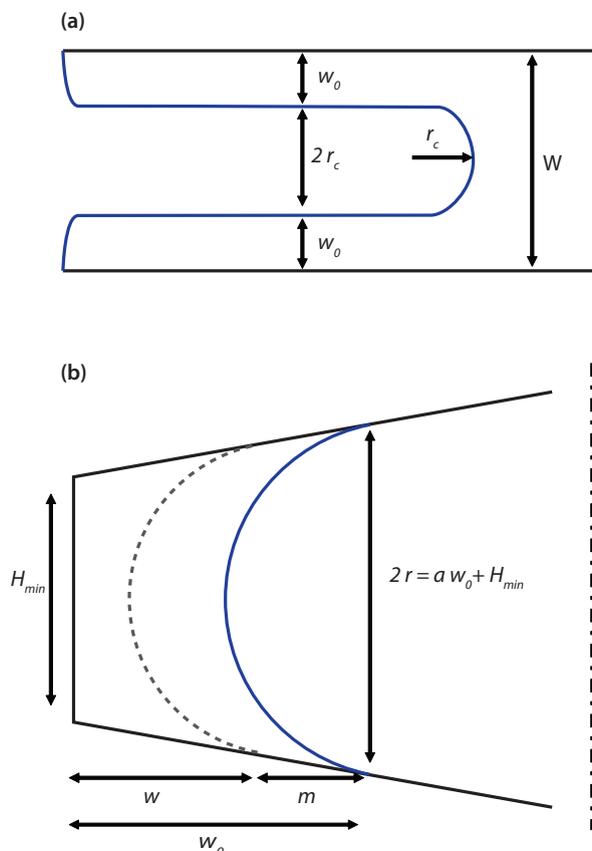


FIGURE 4.5 – (a) Schéma du tube suivant la vue observée lors de l’expérience. De manière simplifiée, la largeur du tube W relie l’épaisseur des films d’eau w et le rayon de courbure du ménisque principal r_c , suivant $W = 2r_c + 2w_0$. (b) Schéma de la section du tube, w est la distance séparant l’interface eau/air du bord du tube, m la taille du ménisque du film épais. Le rayon de courbure du film r varie linéairement : $2r = aw_0 + H_{min}$, étant donné la pente a de l’espaceur dans la section (voir figure 2.16 p. 54). En diminuant w_0 , le rayon de courbure diminue également (arc de cercle en gris pointillé) et simultanément r_c augmente.

Si les calculs précédents montrent bien que l’équilibre capillaire est maintenu, la configuration est cependant très différente de celle observée dans les tubes de section rectangulaire où l’eau n’occupe que les 4 coins. Nous avons donc voulu comprendre les paramètres qui fixent les conditions d’existence de ces films d’eau.

Nous introduisons la longueur m du ménisque des films dans le plan (yz) par $w_0 = w + m$. w est bien la plus courte distance entre le bord du tube et l’interface. Le rayon de courbure est fixé par la position w_0 de contact triple entre l’air, l’eau et le tube. Ainsi la condition d’existence des films s’exprime par $w > 0$ (voir Figure 4.5.b). Dans la limite des petits angle m s’écrit :

$$m = \frac{h}{2}(1 - a/2) \quad (4.2)$$

L’épaisseur des films est fixée suivant le mécanisme représenté sur les schémas de la figure 4.5. Quand les films rétrécissent, w_0 et h diminuent, ce qui augmente la courbure

des films :

$$2r = aw_0 + H_{min} \quad (4.3)$$

En même temps r_c augmente, réduisant la courbure du ménisque principal :

$$W = 2r_c + 2w_0 \quad (4.4)$$

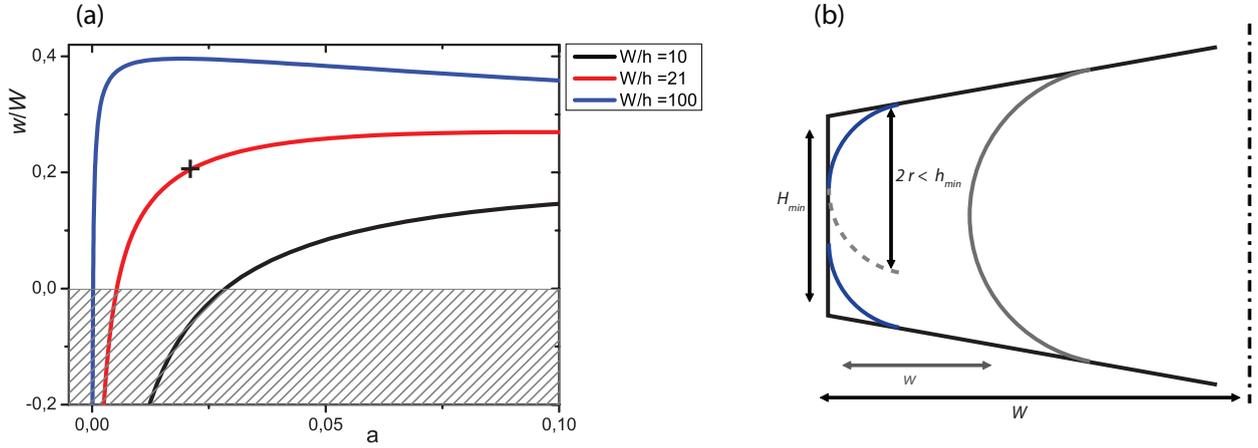


FIGURE 4.6 – (a) Epaisseur w du films épais en fonction de la pente a de la géométrie suivant l'équation 4.7. La croix indique les conditions du tube actuellement utilisé où $W/h = 21$ et $w = 0.4$ mm, en très bon accord avec l'observation de 0.38 mm de la figure 4.2. (b) Schéma de la section du tube. Quand $w < 0$, le rayon de courbure $r < H_{min}/2$ et le film d'eau ne peut exister. L'eau se répartit alors dans les 4 coins du rectangle.

La courbure est constante en particulier il y a égalité entre la courbure du ménisque principal et celle du film épais :

$$\frac{1}{r_c} + \frac{2}{H_{max}} = \frac{2}{h} \quad (4.5)$$

Finalement, en gardant w_0 comme inconnue, l'équation à résoudre est :

$$\frac{1}{W/2 - w_0} + \frac{2}{H_{max}} = \frac{2}{aw_0 + H_{min}} \quad (4.6)$$

Nous considérons comme paramètres géométriques, le rapport d'aspect de la section $\frac{W}{H_{min}}$ et la pente a , et nous remplaçons $H_{max} = aW/2 + H_{min}$. L'équation est un polynôme du 2nd degré dont la solution admissible est :

$$\frac{w_0}{H_{min}} = \frac{2a + 4aW/H_{min} + a^2W/H_{min} - (2 + aW/H_{min})\sqrt{a(a+8)}}{8a} \quad (4.7)$$

Dans la figure 4.6, nous représentons w/W en fonction de la pente a pour différents rapport d'aspect de la section W/H_{min} à partir de l'expression de l'équation 4.7. Quand la pente tend vers 0, les variations de w n'ont aucun effet sur la courbure dans les films d'épaisseur

constante et l'eau n'est présente que dans les 4 coins, où l'interface peut ajuster un plus petit rayon de courbure comme schématisé sur la figure 4.6.b, en effet dans les coins r peut devenir plus petit que H_{min} . Pour les grands rapports d'aspect, une très faible pente ($< 10^{-3}$) suffit à l'établissement des films. Plus le rapport d'aspect est proche de 1, plus la pente doit être importante pour permettre une solution $w > 0$. Dans notre géométrie particulière, $W/H_{min} = 21$ et $a = 2 \cdot 10^{-2}$, nous obtenons $w = 0.4$ mm en très bon accord avec les observations d'une épaisseur de 0.38 mm. Une même pente a avec $W/H_{min} = 10$ conduirait à la présence d'eau dans les 4 coins de la section car $w < 0$. De même dans le cas d'une section globalement carré $W/H_{min} = 1$, aucune pente dans la limite des petits angles ne permet l'établissement de 2 films et la présence de l'eau se limitera aux 4 coins.

4.1.3 Cinétique de séchage

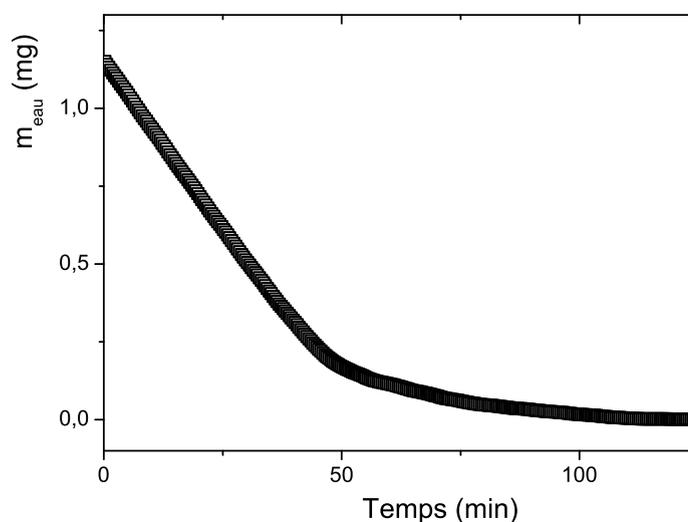


FIGURE 4.7 – Masse mesurée par ATG au cours du temps de séchage pour un tube initialement saturé d'eau déionisée. La masse d'eau initiale est de 1.15 mg. Le bruit est de l'ordre de $0.2 \mu\text{g}$ (donnée constructeur de $0.1 \mu\text{g}$) soit une résolution d'une saturation de $1.7 \cdot 10^{-4}$.

Afin de déterminer la masse d'eau, nous avons répété une expérience similaire en mesurant la masse avec une grande précision (voir Figures 4.7 et 4.8). La cinétique de séchage est remarquablement proche de celle de l'empilement de billes de verre saturé d'eau (voir Figures 3.1 et 3.2 page 73) : avec un régime à taux de séchage constant qui permet l'évaporation de 70% de l'eau puis une baisse du taux de séchage. La répartition de l'eau est pourtant très différente car jusqu'à une saturation de 0.1, la présence d'eau à la surface libre est clairement visible, alors que dans le cas du milieu poreux, nous avons mis en évidence la progression d'un front sec qui explique la diminution du taux de séchage par une augmentation de la longueur de diffusion (voir Figure 3.5 page 77). Pour une saturation inférieure à 0.1, le taux de séchage connaît 2 périodes de régime à vitesse constante entre une saturation de 0.1 et 0.06, ainsi qu'entre 0.03 et 0.01.

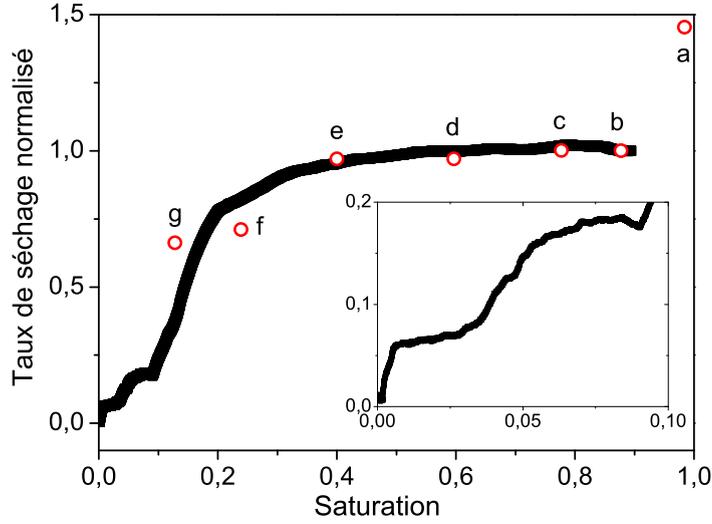


FIGURE 4.8 – Taux de séchage normalisé en fonction de la saturation moyenne $m_{eau}/m_{eau\ ini}$. Le taux de séchage est constant à 0.023mg/min jusqu'à une saturation d'environ 0.25. En insert, agrandissement des mêmes données de la fin du séchage.

Nous calculons la vitesse de séchage initiale V_e :

$$V_e \simeq 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1} \quad (4.8)$$

Nous calculons également la vitesse de rééquilibrages capillaires V_{cap} . Pour cela, nous pouvons considérer que l'écoulement a lieu du fait d'une dépression maximale entre l'entrée et le ménisque principale $2\gamma \left(\frac{1}{H_{min}} - \frac{1}{h} \right)$ sur une section Hw avec $H < w$ et L la longueur du tube, nous trouvons alors :

$$V_{cap} \simeq \frac{2\gamma(h - H_{min})}{\mu L} \simeq 1.5 \cdot 10^{-1} \text{ m.s}^{-1} \quad (4.9)$$

Ainsi $V_{cap} \gg V_e$, les rééquilibrages capillaires sont très largement dominants et cela reste valable lorsque les films rétrécissent. La différence de rayon de courbure Δr entre la courbure maximale et minimale induite par l'écoulement V_e peut être estimée proportionnellement à partir de V_{cap} qui est l'écoulement maximale quand la différence de courbure est $2 \left(\frac{h - H_{min}}{H^2} \right)$:

$$\frac{1}{r_{min}} - \frac{1}{r_{max}} \simeq \frac{V_e}{V_{cap}} * 2 \left(\frac{h - H_{min}}{H^2} \right)$$

$$\Delta r \simeq 6.5 \cdot 10^{-6} * (h - H_{min})$$

$$\Delta r \simeq 6.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

Ainsi la variation de courbure due à la dépression de l'écoulement est négligeable devant la courbure moyenne $H \simeq 10^{-4}$ m. Ce résultat est cohérent avec le fait que la courbure totale apparaît homogène dans le canal. La baisse de pression due à l'écoulement est très petite devant la pression capillaire moyenne. La répartition de l'eau dans le tube se fait en respectant les équilibres capillaires comme établi par l'équation 4.7.

Nous pouvons conclure que la pression capillaire et la géométrie du tube fixent l'interface eau/air, cependant la diminution du taux de séchage alors que de l'eau est encore présente à la surface libre reste encore à expliquer.

4.1.4 Modélisation par Elements Finis

Pour comprendre la cinétique de séchage, nous cherchons à connaître la localisation de l'évaporation ainsi que les paramètres du matériau déterminant le taux de séchage. La simplicité de notre géométrie permet de résoudre ce problème numériquement à l'aide de la méthode des éléments finis 2D.

4.1.4.1 Méthodes

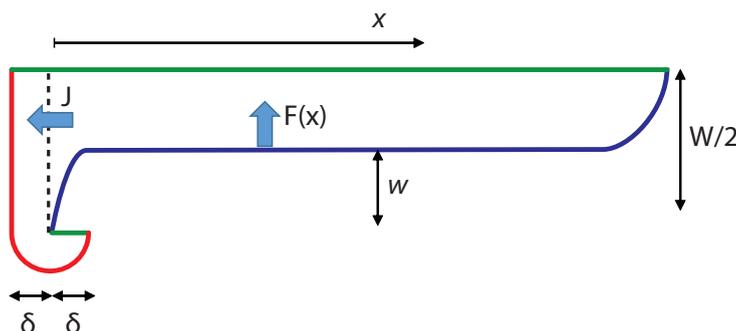


FIGURE 4.9 – Schéma du domaine étudié par éléments finis. Nous considérons la moitié de la géométrie par symétrie. Les couleurs représentent des conditions aux limites différentes. $n = n_0$ à l'interface eau/air en bleu. A une distance δ de la surface libre $n = n_0/2$ en rouge, ce qui conduit à l'introduction d'un demi-cercle au bord du tube. Les lignes vertes indiquent les conditions limites de flux nul. Dans le domaine délimité par ces conditions limites, $\Delta n = 0$. Nous calculons n et en déduisons le flux local F d'évaporation le long de la surface ainsi que le flux total de séchage J .

Nous utilisons des éléments finis 2D pour la simplicité de leur mise en œuvre, nous négligeons ainsi les variations d'humidité dans la dimension de l'épaisseur du tube, ce qui est raisonnable car sa dimension est très petite devant les 2 autres dimensions ($100 \mu\text{m}$ devant 2 et 10 mm). Nous négligeons également la variation d'épaisseur du tube de 95 à $115 \mu\text{m}$ et considérons la section comme parfaitement rectangulaire.

Nous cherchons à connaître le champ de densité de vapeur d'eau n associé à différentes configurations de l'eau dans le tube. Tout d'abord nous utiliserons les interfaces observées (Figure 4.2) puis des interfaces simplifiées pour lesquelles nous caractériserons la configuration par un paramètre.

La vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air sur la taille de l'échantillon de l'ordre de $\frac{D}{L} \simeq 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ est grande devant la vitesse de déplacement de l'interface de l'ordre de $V_e \simeq 7 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. Dans le domaine, nous pouvons donc considérer que l'équilibre quasi-statique est toujours vérifié et l'équation de Laplace s'écrit :

$$\Delta n = 0$$

Les conditions limites sont représentées dans le schéma de la figure 4.9. L'interface eau/air correspond à de l'air saturé en vapeur d'eau :

$$n = n_0$$

A l'extérieur du tube, l'humidité relative est fixe à 50% à une distance δ de la surface de tube :

$$n = \frac{n_0}{2}$$

L'axe de symétrie permet de ne considérer que la moitié du tube puisqu'aucun flux ne traverse cet axe. De même, pour le raccordement entre les conditions extérieures et l'interface eau/air, le flux traversant ce segment est nul car il correspond au tube :

$$\nabla n \cdot \vec{s} = 0$$

où \vec{s} est le vecteur normal à l'interface.

En plus du champ spatial n , nous calculons le gradient ∇n qui correspond au flux de vapeur d'eau à un facteur près d'après la loi de Fick (équation 1.2 page 4). En intégrant ∇n le long de l'entrée du tube (ligne pointillée sur la Figure 4.9), nous obtenons le taux de séchage J :

$$J = \int_{x=0} \frac{-\nabla n}{n_0} dy \quad (4.10)$$

En outre le long de l'interface eau/air, $F = \frac{-\nabla n}{n_0}$ est l'évaporation locale de l'eau.

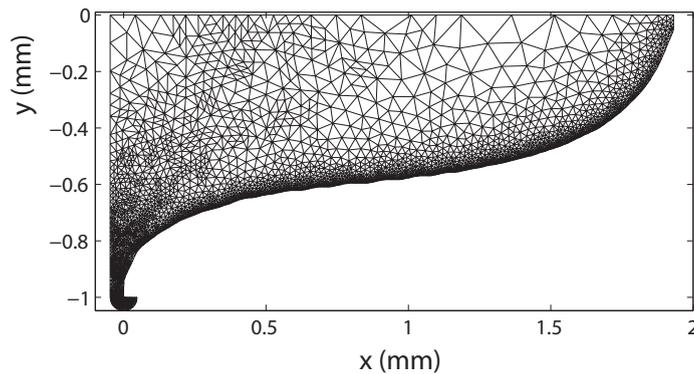


FIGURE 4.10 – Maillage de 10515 triangles généré par Matlab représentant le domaine de diffusion de la vapeur d'eau à partir de l'image b.

Le maillage et la résolution du problème d'éléments finis sont réalisés avec le logiciel Matlab. La fonction "adaptmesh" génère un maillage puis le raffine itérativement dans les régions de forts gradients de n ; nous fixons le nombre final de triangle à environs 10000 ou un maximum de 20 itérations. Les interfaces eau/air issue des images ont un grand nombre de nœuds ce qui conduit le maillage à être très fin le long de l'interface, le maillage est moins dense au fond du tube près de l'axe (voir Figure 4.10).

Finalement, nous fixons δ pour que J , dans la configuration de l'interface d de la figure 4.2, corresponde au taux de séchage de la période de séchage constant. Le taux de séchage s'exprime sous forme d'une longueur de diffusion $\delta_0 = 0.165$ mm d'après l'équation 1.3 (page 5), nous cherchons donc une longueur δ pour notre modèle FEM tel que le flux corresponde à cette vitesse de séchage, ce qui s'exprime :

$$J = \frac{W}{2\delta_0} \quad (4.11)$$

Nous obtenons ainsi $\delta = 0.047$ mm.

4.1.4.2 Résultats

Nous appliquons les interfaces extraites des images dans le schéma FEM. Les images de la figure 4.11 représente l'humidité relative entre 100% et 50% dans le domaine (intérieur du tube + couche limite). Au début du séchage (a) lorsque l'interface est presque droite : les courbes de niveaux sont parallèles à l'interface, le flux est donc principalement parallèle à l'axe du tube. Dès la formation d'un doigt (b), la région proche du ménisque principal est saturée en vapeur d'eau au delà de 99%. Une grande partie de l'interface étant orthogonale à la surface libre, les lignes de courant tournent pour s'orienter dans le sens de la demande en eau. Pour les configurations suivantes (c - g), le doigt d'air est dans un régime de progression constante. Au delà de 1.5 - 2 mm de l'entrée du tube, l'air est saturé en vapeur d'eau, l'interface y est donc à l'équilibre avec l'atmosphère. Le rapprochement des 3 courbes de niveaux (80 - 90 - 99%) indique un fort gradient au niveau de l'entrée du tube. Le taux de séchage J calculé par FEM est constant quand l'interface proche de la surface libre est constante dans le temps (b - e voir cercles rouges sur la figure 4.8). J est plus important initialement (a) car l'interface eau/air est proche de la surface libre sur toute la largeur du tube. De même pour f et g, la modification de l'interface quand les films rétrécissent conduit à une diminution du taux de séchage en bon accord avec les données expérimentales.

L'information sur la localisation de l'évaporation F confirme qu'en (a), toute l'interface contribue au séchage (voir Figure 4.12). Ensuite, l'évaporation se concentre dans les premiers millimètres de profondeur du tube. L'interface pour $x > 1$ mm ne contribue pas au séchage. Quand les films rétrécissent (f - g), l'évaporation proche de la surface est plus faible du fait du changement de forme de l'interface. Cependant, il est difficile d'identifier clairement l'origine de cette baisse car la forme de l'interface est complexe.

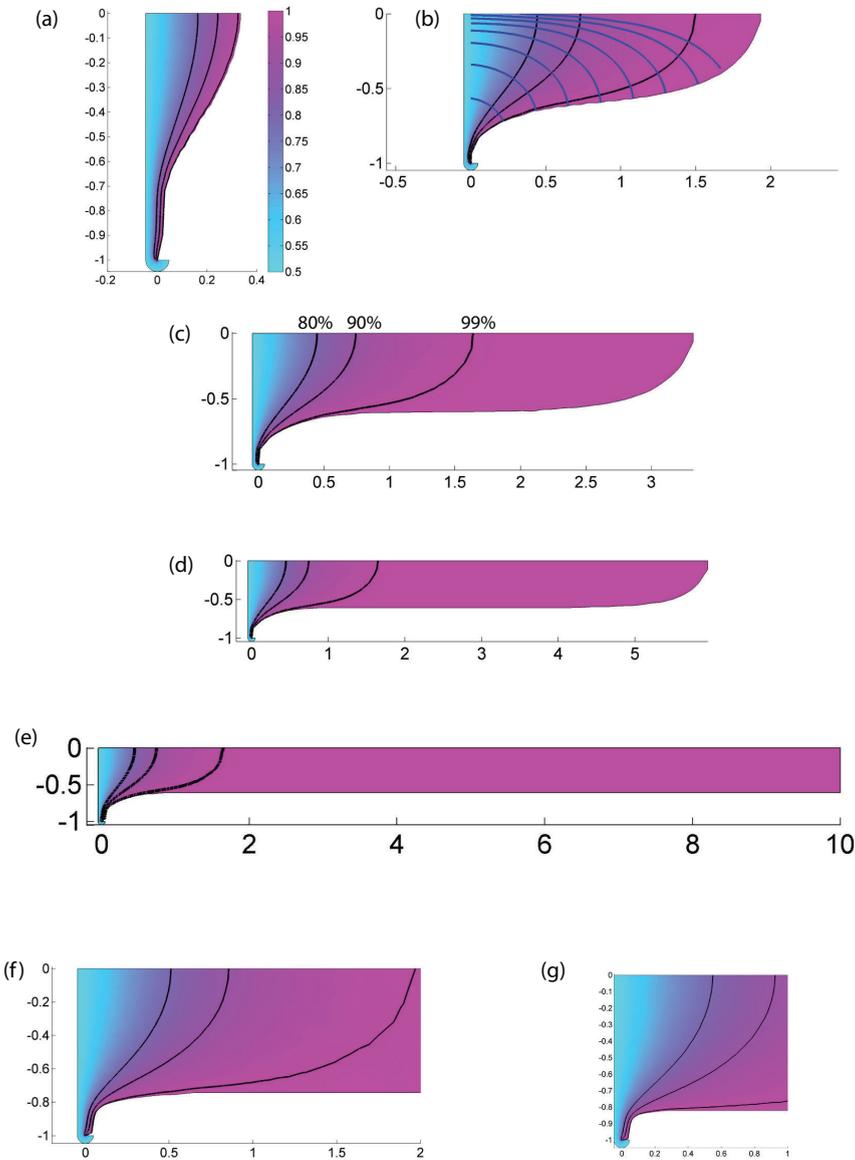


FIGURE 4.11 – Champ d’humidité relative n/n_0 dans les configurations des interfaces (a à g) de la figure 4.1, les axes sont orthonormés. L’air est saturé en vapeur d’eau à l’interface eau/air (violet) et minimum à une distance δ de l’entrée du tube (bleu clair). L’échelle de couleur en (a) est commune à l’ensemble des images. Les lignes noires représentent les courbes de niveaux à une humidité de 80, 90 et 99%. Les unités des axes sont en millimètres. Pour les dernières interfaces, nous présentons un agrandissement de la région proche de la surface libre. Sur l’image b, nous présentons également des lignes de courants partant de l’interface en bleu.

4.1.5 Géométries simplifiées

Pour tenter de comprendre les facteurs de la géométrie influençant la baisse du taux de séchage nous utilisons des interfaces eau/air simplifiées sous forme d’une suite de lignes brisées. Dans les interfaces observées, la baisse du taux de séchage correspond au rétrécis-

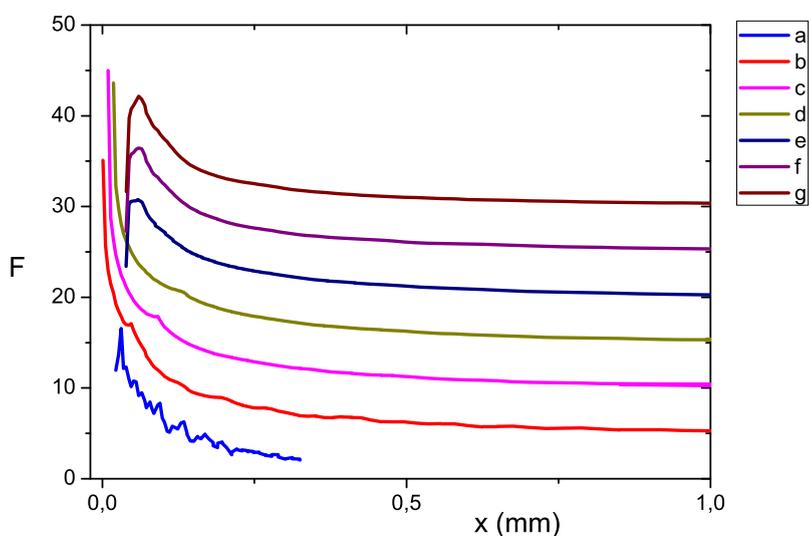


FIGURE 4.12 – Flux d'évaporation normal à l'interface eau/air pour les configurations des images a - g. Nous effectuons un décalage en ordonnée de 5 de bas en haut entre chaque courbe qui se superpose.

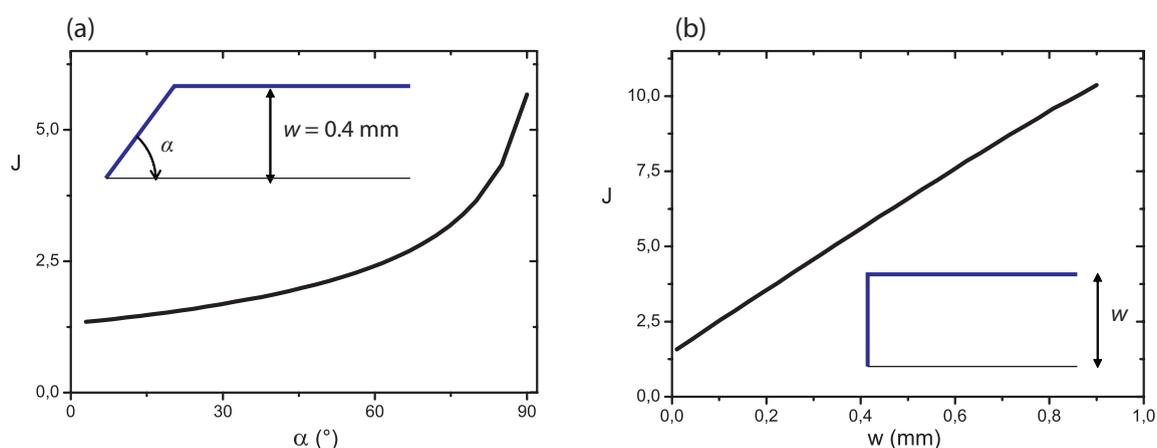


FIGURE 4.13 – Taux de séchage J dans les configurations où l'interface est une ligne brisée (a) en faisant varier l'angle α entre l'interface à l'entrée et l'axe du tube et en gardant $w = 0.4$ mm ; (b) en diminuant l'épaisseur w des films d'eau et en conservant $\alpha = 90^\circ$.

sement des films d'eau et à un éloignement de l'interface de l'entrée du tube, en choisissant nous même les interfaces nous pouvons séparer ces deux facteurs géométriques et calculer séparément leur influence sur le taux de séchage.

Nous concentrons les modifications de l'interface sur la région proche de la surface libre et nous maintenons la position du ménisque principal à $x = 10$ mm, ce qui est grand devant la longueur d'entrée d'environ 0.5 mm. Nous étudions deux scénarios simples. Tout d'abord nous maintenons l'épaisseur du film d'eau constant à $w = 0.4$ mm mais introduisons une interface oblique d'un angle α avec l'axe du tube à l'entrée, comme représenté sur le

schéma de la figure 4.13.a.

Le taux de séchage J diminue quand l'interface s'incline et s'éloigne de l'entrée. La baisse est très rapide lorsque α est proche de 90° , J est divisé par 2 entre 90° et 70° . Ensuite l'évolution est plus lente, J baisse à nouveau d'un facteur 2 entre 60° et 0° . Dans le second scénario, l'interface à l'entrée reste droite $\alpha = 90^\circ$ et le film rétrécit : w décroît. J diminue alors linéairement. Notons que dans les 2 scénarios, les valeurs de J coïncident pour $w = 0.4$ mm et $\alpha = 90^\circ$. En outre, quand $w \rightarrow 0$ ou $\alpha \rightarrow 0$, la géométrie tend vers une interface eau/air plate le long du bord du tube et J converge vers 1.2 soit 5 fois moins que pour $w = 0.4$ mm et $\alpha = 90^\circ$.

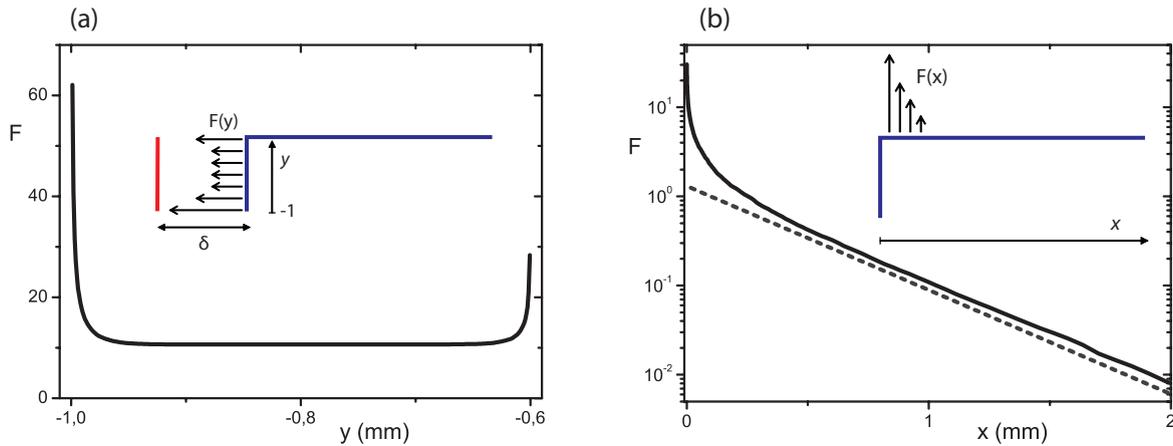


FIGURE 4.14 – Flux d'évaporation le long de l'interface eau/air dans la configuration où l'épaisseur du film est constante $w = 0.4$ mm : (a) le long de l'interface à la surface libre $x = 0$; (b) suivant l'interface parallèle à l'axe du tube. La ligne pointillée met en évidence la décroissance exponentielle avec une longueur caractéristique $x_0 = 0.38$ mm.

Intéressons nous plus en détail à cette configuration typique $w = 0.4$ mm et $\alpha = 90^\circ$ (voir Figure 4.14). Le long de la surface à l'entrée du tube $x = 0$, le flux F est important car l'interface se trouve à une distance δ de la condition limite $n_0/2$. F est bien de l'ordre de grandeur de $0.5/\delta \simeq 10$. Cependant l'évaporation est plus importante aux bords du segment car une demande en eau "oblique" s'additionne. Le long de la seconde interface, parallèle à l'axe du tube, l'évaporation diminue rapidement, comme pour les interfaces extraites des images (voir Figure 4.12). Près de l'entrée, le séchage est très important et a un pic d'une largeur d'environ 0.1 mm puis l'évaporation diminue exponentiellement avec une longueur caractéristique $x_0 \sim 0.38$ mm, ce qui est comparable à la longueur caractéristique du système $\frac{W}{2} - w = 0.6$ mm.

L'interface réelle est complexe et fixée par l'équilibre capillaire, mais avec ces 2 scénarios simples nous mettons en évidence l'importance de la forme de l'interface à l'entrée du tube. Initialement $\alpha = 90^\circ$ et une petite variation de α entraîne une baisse du taux de séchage importante, tandis que le rétrécissement du film w a un effet moins marqué. Dans la cinétique de séchage, le léger retrait de l'interface visible dans l'insert de la figure 4.3 a un plus grand impact que la baisse de w de moitié entre e et f.

Pour étudier la fin du séchage, nous ne disposons pas d'image de l'interface pour les saturations inférieures à 0.1 mais les données de masses nous permettent d'établir les derniers régimes de séchages. Nous observons un nouveau plateau de taux de séchage à 0.18 fois le taux de séchage de la période de vitesse constante après la baisse brutale entre une saturation de 0.3 et 0.1. Cette configuration est proche des cas $w \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 0$ précédemment évoqués. La diminution de l'épaisseur des films modifie alors peu la configuration et le taux de séchage reste constant quand l'interface évolue. Le taux de séchage diminue à nouveau à une saturation d'environ 0.06, ce qui correspond probablement à l'entrée d'un front sec dans le tube du fait de l'importance des dissipations visqueuses devant l'écoulement capillaire. En effet, quand w est du même ordre de grandeur que H , les dissipations visqueuses sont plus importantes que celles prévues par l'équation 4.9 où $w \gg H$. Ainsi l'écoulement capillaire n'est pas suffisant pour approvisionner l'entrée du tube en eau et un front sec progresse.

Compte tenu de ces considérations, nous pouvons suggérer l'origine des différentes phases de séchage dans un tube de section quasi-rectangulaire. Le séchage est décrit par 5 phases dont 2 régimes de taux de séchage constant.

1. D'abord, le taux de séchage diminue rapidement car l'interface s'éloigne de l'entrée du tube et forme un doigt.
2. Puis le doigt d'air progresse, en laissant derrière lui l'eau répartie dans deux films épais, la pression capillaire, la forme de l'interface et le taux de séchage sont alors constants.
3. Ensuite les films d'eau rétrécissent et l'interface à la surface libre évolue ce qui entraîne la baisse du taux de séchage.
4. Quand les films deviennent très fins, le taux de séchage atteint une valeur limite où les modifications de l'interface ont peu d'influence. Le taux de séchage se maintient alors dans un second régime constant.
5. Finalement les effets visqueux deviennent dominants et conduisent à l'entrée d'un front sec qui réduit progressivement le taux de séchage.

La cinétique de séchage est gouvernée par les équilibres capillaires jusqu'à une saturation résiduelle de 0.06. Remarquons que pour les empilements de billes de verre $\frac{V_{cap}}{V_e} \simeq 3 \cdot 10^4$ et pour le tube $\frac{V_{cap}}{V_e} \simeq 5 \cdot 10^5$, la dissipation visqueuse est plus longtemps négligeable. Mais la différence principale est dans le rapport entre la microstructure et la couche limite. En effet, la distance entre les points humides d'évaporation $W = 2$ mm est plus grande que l'épaisseur de la couche limite $\delta \simeq 0.05$ mm. Ceci est très différent du séchage observé au chapitre précédent dans des empilements de billes de verre. En effet, la distance entre les points d'évaporation est alors de l'ordre de grandeur de la taille des billes $\sim 260 \mu\text{m}$ alors que l'épaisseur de la couche limite est $\delta \simeq 6$ mm. Ainsi la localisation et la forme de l'interface joue un rôle significatif dans le tube capillaire alors que leur influence n'a pas été mis en évidence dans les expériences sur les empilements de billes de verre. Nous avons donc montré que lorsque la couche limite est petite devant l'espacement des points humides, la forme exacte de l'interface joue un rôle déterminant sur le taux de séchage.

Maintenant que nous avons étudié en détail la situation de référence : l'eau pure, nous nous intéressons au séchage des suspensions dans cette même géométrie.

4.2 Particules rigides

4.2.1 Résultats

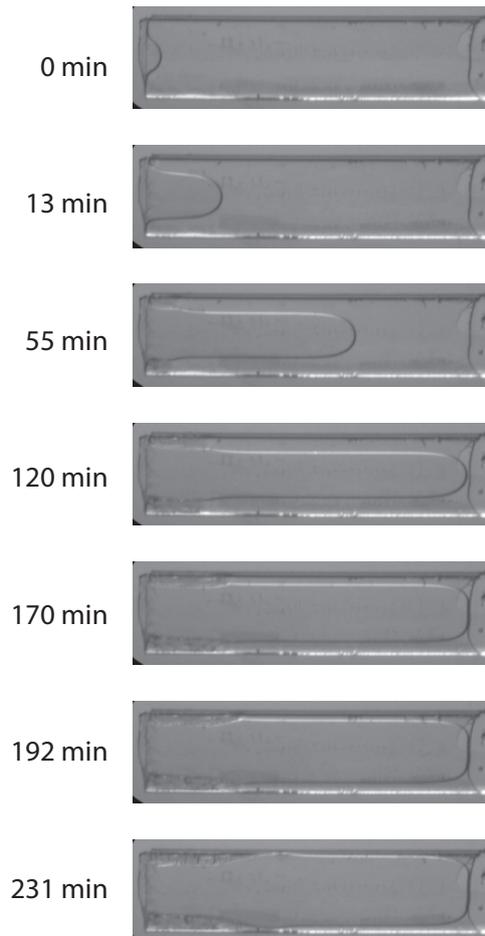


FIGURE 4.15 – Séquence d’images du tube ouvert à gauche selon la mise en place de la figure 2.17 (page 54) au cours du séchage et initialement saturé de suspensions de Ludox à $\psi_0 = 5\%$. Le temps de séchage est indiqué à gauche de chaque image.

Nous saturons maintenant les tubes avec des suspensions de Ludox à différentes fractions volumiques initiales ψ_0 et faisons l’acquisition des images (voir Figures 4.15, 4.16 et 4.17).

Pour $\psi_0 = 5\%$ (voir figure 4.15), les propriétés de la suspension sont proche de celle de l’eau et la formation initiale d’un doigt d’air est proche de la forme observée pour de l’eau pure qui respecte les équilibres capillaires (voir Figure 4.1). Après 55 minutes, une zone proche de l’entrée du tube se fracture. Cette région met en évidence la présence d’une zone compactée et partiellement fracturée, semblable à celle étudiée dans les travaux de E. Dufresne [14] (voir Chapitre 1) et aux observations dans les milieux poreux du chapitre précédent. Nous n’observons pas ici directement la région solide où les particules sont compactées, mais les fractures sont nettement identifiables. Pendant que le ménisque

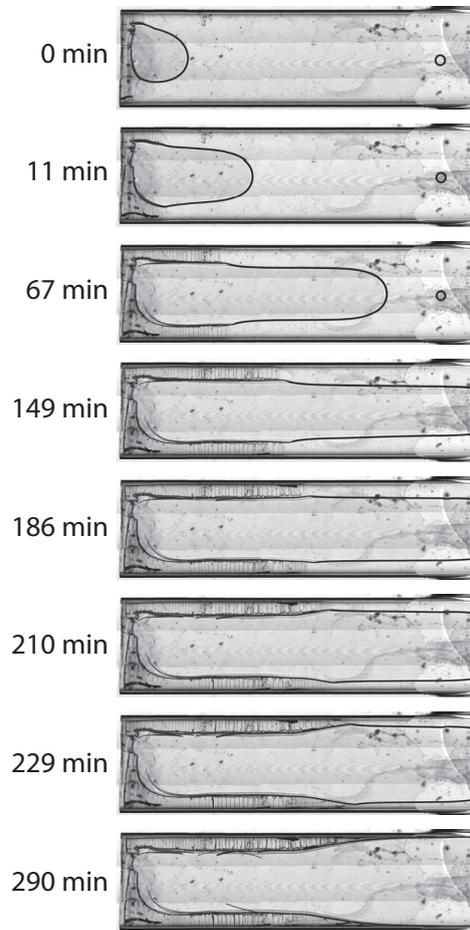


FIGURE 4.16 – Séquence d’images du tube ouvert à gauche au cours du séchage et initialement saturé de suspensions de Ludox à $\psi_0 = 10\%$. Le temps de séchage est indiqué à gauche de chaque image.

principal progresse dans l’échantillon, la zone fracturée s’accroît et conserve une épaisseur constante légèrement plus petite que l’épaisseur des films liquides w . Après 120 minutes, le ménisque atteint le fond du tube et les films d’eau rétrécissent, alors la contribution incrémentale à la zone fracturée est également plus fine. A la fin de l’expérience, les particules ont été globalement transportées vers l’entrée du tube, elles se répartissent principalement dans deux films d’épaisseur constante dans les deux bords du tubes. Dans une seconde partie plus loin de l’entrée du tube, le dépôt a une épaisseur décroissante. Sans tenir compte des fractures, le dépôt de Ludox occupe 10% de l’aire de l’image du tube or la fraction volumique initiale est $\psi_0 = 5\%$, les particules sont donc compactées à une fraction volumique $\psi_m \simeq 50\%$.

Pour $\psi_0 = 10\%$, les observations sont similaires avec un dépôt de particules d’épaisseur constante tant que la largeur des films est constante. Puis les films rétrécissent et il en est de même de l’épaisseur du nouveau dépôt. Le dépôt final occupe 22% du tube soit $\psi_m \simeq 45\%$. Remarquons que près de la surface libre, la zone compactée bouche l’entrée . En effet l’accumulation du Ludox dans les premiers instants du séchage avant la formation

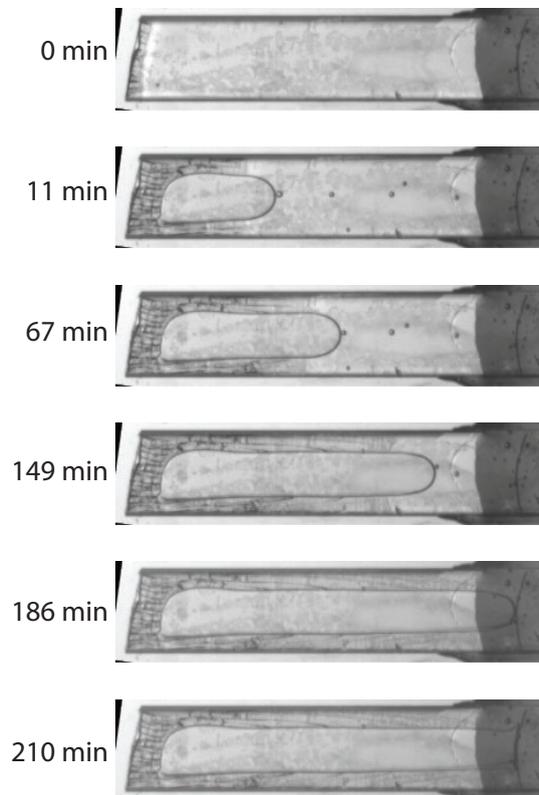


FIGURE 4.17 – Séquence d’images du tube ouvert à gauche au cours du séchage et initialement saturé de suspensions de Ludox à $\psi_0 = 24.4\%$. Le temps de séchage est indiqué à gauche de chaque image.

du doigt d’air se fait sur toute la largeur du tube.

Ce bouchon est encore plus marqué à $\psi_0 = 24.4\%$. Dans ce cas, son épaisseur à l’entrée est d’environ 1 millimètre. Au delà de cette zone, le dépôt final est d’épaisseur constante sur toute la longueur du tube. En effet, le front de compaction progresse au même rythme que le ménisque principal et ils atteignent le fond de l’échantillon en même temps. Ainsi il n’y a pas de période de rétrécissement des films liquides. Le dépôt final occupe 54% du tube soit une fraction de compaction $\psi_m \simeq 45\%$. Notons, qu’en dehors du bouchon il n’y a pas de transport de particules vers l’entrée du tube, la distribution en particule reste homogène.

Dans l’expérience de la figure 4.16 où $\psi_0 = 10\%$, nous mesurons l’épaisseur de la zone compactée au cours du temps (voir Figure 4.18). Dans un premier temps, la progression du front est de plus en plus lente. Mais quand le ménisque principal atteint le fond de l’échantillon, vers 200 minutes, la croissance de la zone compactée accélère dans les films liquides qui rétrécissent.

4.2.2 Mécanisme de transport

De façon analogue à l’analyse de la cinétique de séchage observée dans les milieux poreux (Chapitre 3), le séchage dans un tube peut être compris comme le couplage entre

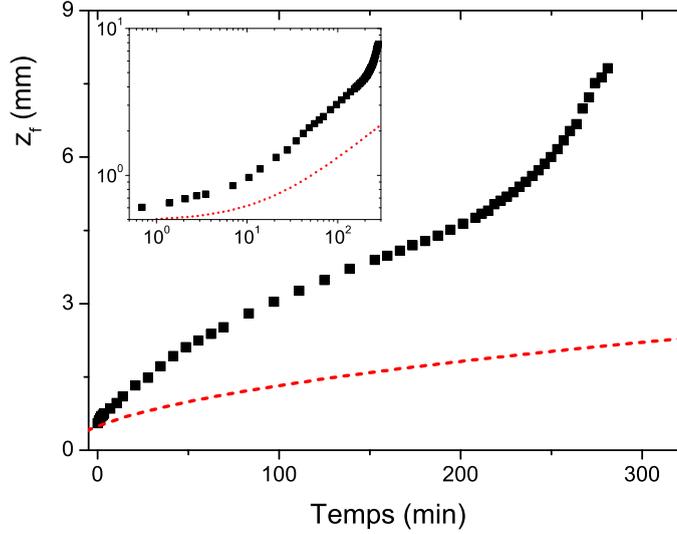


FIGURE 4.18 – Position du front de compaction z_f en fonction du temps pour un tube initialement saturé d’une suspension de Ludox à $\psi_0 = 10\%$ (série d’images dans la figure 4.16). La ligne pointillée rouge correspond au modèle de transport de l’équation 4.15.

l’augmentation de la distance de diffusion de la vapeur d’eau et la progression d’un front de compaction de particules (voir Figure 4.19). Pour des fractions volumiques $\psi_0 < 20\%$, les particules sont advectées par l’écoulement du fluide et se compactent à une fraction volumique $\psi_m \simeq 60\%$, tandis qu’en profondeur la fraction volumique reste égale à celle initiale ψ_0 .

Nous nous intéressons à la période où le ménisque progresse dans le tube (voir Figure 4.19.b). Dans ce cas, l’épaisseur des films liquides w est constante, ce qui simplifie le mécanisme par rapport aux milieux poreux où la saturation en dessous du front de compaction $\tilde{\phi}$ diminuait uniformément. Ici la fraction de liquide au niveau du front de compaction est constante $\frac{2w}{W} \simeq 0.4$.

Cela permet de comprendre la forme du dépôt de particules quand $\psi_0 = 24.4\%$ (voir Figure 4.17) ; dans ce cas, le dépôt est d’épaisseur constante sur toute la longueur du tube. En effet, les particules s’accumulent dans les films qui représentent une fraction $\frac{2w}{W} = 40\%$ de la section. Or sans apport de nouvelles particules, la suspension initiale comporte suffisamment de particules pour former un dépôt de $\psi_0/\psi_m \simeq 40.5\%$ (avec $\psi_m = 60\%$). Ainsi aux fortes concentrations initiales, il n’y a pas de transport des particules car les particules sont entièrement compactées dans les films liquides une fois que le ménisque principal atteint le fond de l’échantillon. Nous avons donc un milieu où les effets capillaires sont dominants devant les dissipations visqueuses et cependant il n’y a pas de transport de particules vers la surface.

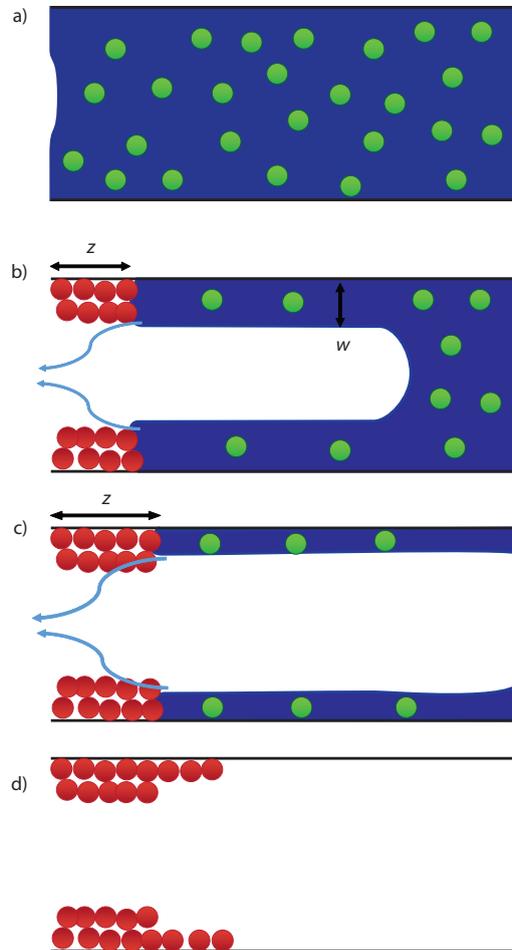


FIGURE 4.19 – Schéma du mécanisme de transport de particules au cours du séchage dans un tube. Les particules vertes sont libre de mouvement dans le fluide alors que les particules rouges sont immobiles dans la zone compactée. Initialement (a), les particules sont dispersées uniformément dans le milieu et le fluide sature complètement le tube. Quand le séchage commence, les particules s'accumulent au niveau de la surface libre (b), et le front de compaction z progresse en ne remplissant que les films liquides d'épaisseur w . L'eau s'évapore au niveau du front de compaction, ce qui provoque une baisse significative du taux de séchage car la vapeur d'eau diffuse sur une longueur croissante ($z + \delta$) avec le temps (flèches en (b)). Quand le ménisque principal atteint le fond du tube (c), les films liquides rétrécissent et la compaction des particules se fait sur une épaisseur réduite. A la fin du séchage (d), la zone compactée a une distribution de particules constante près de la surface et qui diminue avec la profondeur.

Dans les cas où la fraction volumique est plus faible, le taux de séchage $J = -\frac{1}{S\rho_0} \frac{dm}{dt}$ s'écrit de façon similaire à l'équation 3.7 (page 88) : une fraction $(\psi_m - \psi_0)$ de la tranche incrémentale dz s'évapore ainsi que $(\psi_m - \psi_0) \frac{1 - \psi_0}{\psi_0}$ d'eau qui advecte les particules

nécessaires à remplir dz . Ainsi

$$\begin{aligned}
 J &= \left[(\psi_m - \psi_0) + (\psi_m - \psi_0) \frac{1 - \psi_0}{\psi_0} \right] \frac{2w}{W} \frac{dz}{dt} \\
 J &= \left(\frac{\psi_m - \psi_0}{\psi_0} \right) \frac{2w}{W} \frac{dz}{dt}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

En outre, la région compactée peut être considérée comme un milieu poreux avec une taille de pores de l'ordre de la taille des particules $a = 10$ nm. D'après l'équation 1.29 page 21, l'écoulement maximum possible par dépression capillaire V_{cap} est proportionnel à la taille des pores. Ainsi comme pour la région compactée dans le milieu poreux 3D au Chapitre 3, nous pouvons supposer que le séchage et le transfert hydrique dans la région compactée sont négligeables. Cette hypothèse est forte et demande des études complémentaires sur le séchage des particules compactées. Cela nous permet de considérer que le séchage est dominé par l'évaporation de la vapeur d'eau au niveau du front de compaction et sa diffusion jusqu'à l'atmosphère extérieur à une distance $z + \delta$:

$$J = \frac{D\omega(n_{sat} - n_0)}{\rho_0(\delta + z)} \tag{4.13}$$

avec $\omega = \frac{W - 2w}{W} \simeq 0.6$. La position du front de compaction z vérifie l'équation différentielle :

$$(z + \delta) \frac{dz}{dt} = \left(\frac{\psi_0}{\psi_m - \psi_0} \right) \frac{W - 2w}{2w} \frac{D(n_{sat} - n_0)}{\rho_0} \tag{4.14}$$

En notant A le second terme de cette équation celle-ci s'intègre en :

$$z = \sqrt{2At + \delta^2} - \delta \tag{4.15}$$

et le taux de séchage ainsi que la perte de masse se déduisent à l'aide de l'équation 4.13 :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{D\omega\Delta n}{\rho_0\sqrt{2At + \delta^2}} \\
 m_0 - m &= \frac{D\omega\Delta n}{A\rho_0} \left(\sqrt{2At + \delta^2} - \delta \right)
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

La dynamique de z_f pour $\psi_0 = 10\%$ est bien en \sqrt{t} comme pour le modèle, cependant le préfacteur du modèle ne correspond pas à celui de l'expérience (voir Figure 4.18). Le modèle prédit un front de compaction qui progresse plus lentement qu'observé. Au delà de ce désaccord numérique, la simplicité de la géométrie conduit à des étapes de séchage différentes des milieux poreux. Ici l'accumulation des particules doit se décrire en 3 phases à la dynamique très différente (voir figure 4.19). Dans le modèle présenté, nous avons négligé la première période où le dépôt de Ludox occupe toute la largeur du tube, ce qui demande beaucoup de particules pour accroître z et donc augmente peu la longueur de diffusion. A l'inverse le bouchon ainsi formé peut limiter la diffusion de la vapeur d'eau par la suite. En outre, nous n'avons pas tenu compte du rétrécissement des films liquides

en fin de séchage. Cela devrait accélérer la progression du front de compaction, car les particules ont un plus petit volume à remplir pour que z avance ; et donc le séchage devrait être plus lent. Tenir compte de ces 3 régimes permettraient de mieux rendre compte de la cinétique de séchage. Cependant nous introduirions également de nouveaux paramètres ce qui rend le modèle de transport de particules dans notre géométrie simple bien plus compliqué que dans les milieux poreux qu'elle a pour but d'idéaliser. Nous avons cependant mis clairement en évidence le transport de particules vers la surface aux faibles fractions volumiques.

4.3 Particules molles

4.3.1 Observations générales

Maintenant nous saturons les tubes de suspensions de microgels qui forment une suspension à la fraction volumique ζ (voir le Chapitre 2 page 44). Malgré les différences de compositions des particules (pourcentage d'agent de réticulation $c_r = 1 - 5\%$) et sur une large gamme de fraction volumique initiale $\zeta_0 = 0.1 - 1.6$, pour les suspensions initialement liquides, l'évolution de la forme de l'interface observée est très similaire.

Pour l'expérience représentée sur la figure 4.20.a, dans un premier temps, un doigt d'air se forme comme pour le tube saturé par de l'eau pure. A partir de 84 minutes, les films d'eau ne sont plus d'épaisseur constante, mais très fins près de l'entrée du tube. La forme de l'interface reste semblable à celle pour de l'eau pure dans sa majorité. Tout se passe comme si les équilibres capillaires étaient entièrement respectées seulement à partir d'une position variable dans le temps. Lorsque le ménisque principal atteint le fond du tube, les films rétrécissent. Après le séchage total, les microgels secs sont comprimés et occupent un volume résiduel très faible. Toutefois un dépôt solide est visible à l'entrée du tube. Contrairement au dépôt de Ludox, le niveau de compaction de microgels n'est pas clairement identifiable car le changement d'indice optique est faible et ils ne fissurent pas. Pour avoir des informations sur l'évolution de la distribution en microgels nous observons le séchage des tubes au microscope confocal.

Nous effectuons également des séchages de tubes saturés de microgels concentrés. Les suspensions initiales sont pâteuses et n'imbibent pas spontanément les tubes; nous les injectons dans les tubes à l'aide de seringues. Dans ce cas (voir Figure 4.21), la distribution du matériau lors du séchage est très différente des suspensions liquides. Sur les images, l'air entre par l'entrée du tube (à gauche) et les microgels se contractent, dans la partie droite du tube, et laissent très peu de dépôts dans la région sèche. Le front sec est relativement plat jusqu'à 111 minutes, puis progresse en fracturant la pâte. La pâte ne respecte pas les équilibres capillaires et ne privilégie donc pas la formation d'un ménisque principal au centre du tube, où l'épaisseur h est plus grande. Notons qu'à l'inverse de toutes les suspensions précédemment observées, ici le transport des particules se fait en s'éloignant de la surface libre.

Dans la suite de cette section, nous considérerons uniquement les suspensions de microgels semblables à celle de la figure 4.20.

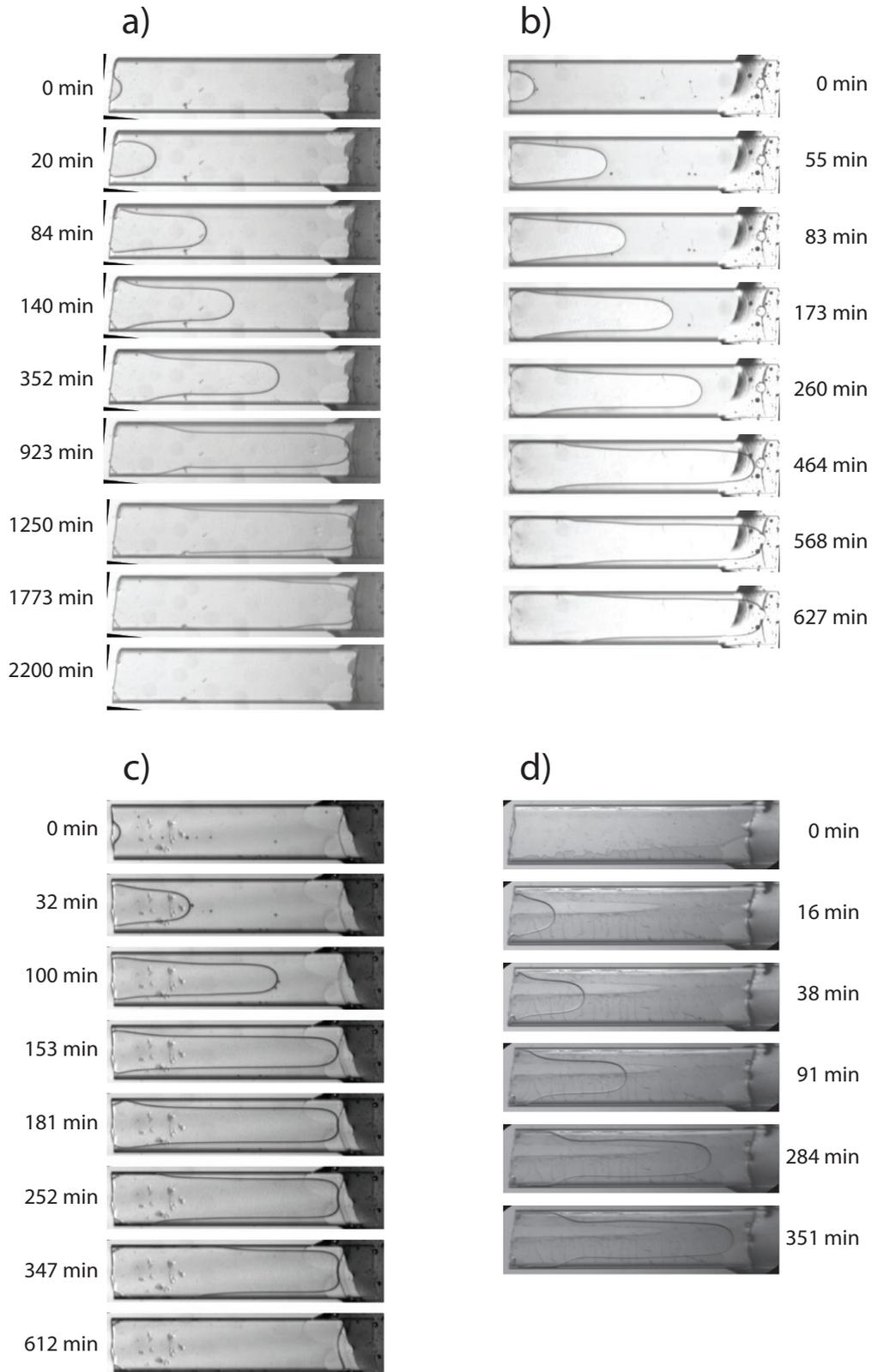


FIGURE 4.20 – Séquence d’images du tube ouvert à gauche selon la mise en place de la figure 2.17 (page 54) au cours du séchage et initialement saturé de suspensions de microgels. (a) pourcentage d’agent de réticulation $c_r = 1\%$ et fraction volumique initiale $\zeta_0 = 0.49$, (b) $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.1$, (c) $c_r = 1\%$ et $\zeta_0 = 0.19$ et (d) $c_r = 0.2\%$ et $\zeta_0 = 1.6$. Le temps de séchage est indiqué à côté de chaque image.

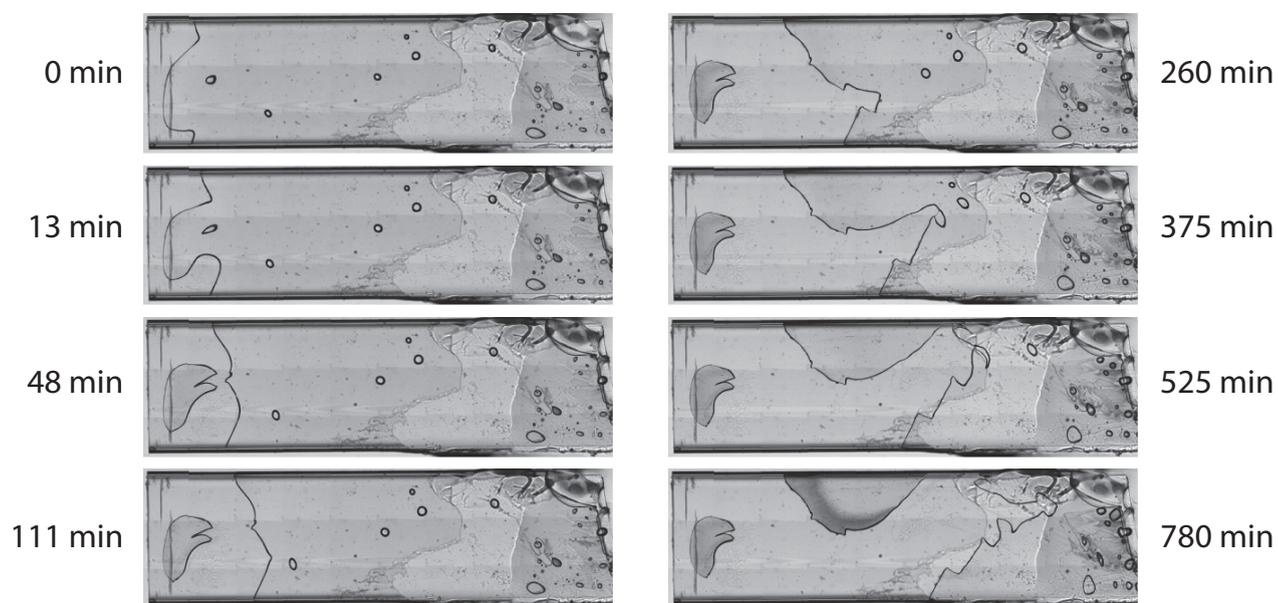


FIGURE 4.21 – Séquence d’images du tube ouvert à gauche au cours du séchage et initialement saturé de suspensions de microgels pâteuse de fraction volumique initiale $\zeta_0 = 1.9$ et $c_r = 5\%$.

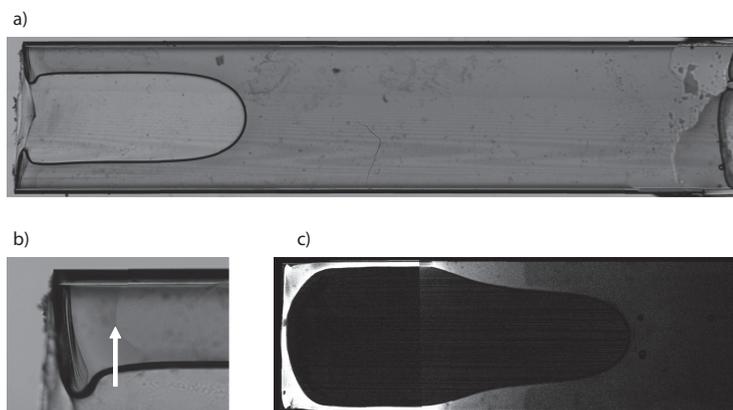


FIGURE 4.22 – (a) Image du tube initialement satur e d’une suspension de microgels   $\zeta_0 = 0.2$ et $c_r = 5\%$. (b) Agrandissement de l’image pré de l’entrée du tube. Une différence de contraste marque le front de compaction (flèche). (c) Image de la fluorescence des microgels pour une suspension initiale $\zeta_0 = 40\%$. La fluorescence augmente dans la zone de rétrécissement des films liquides. Au delà du bouchon d’entrée, les microgels concentr es forment un film fin d’épaisseur constante.

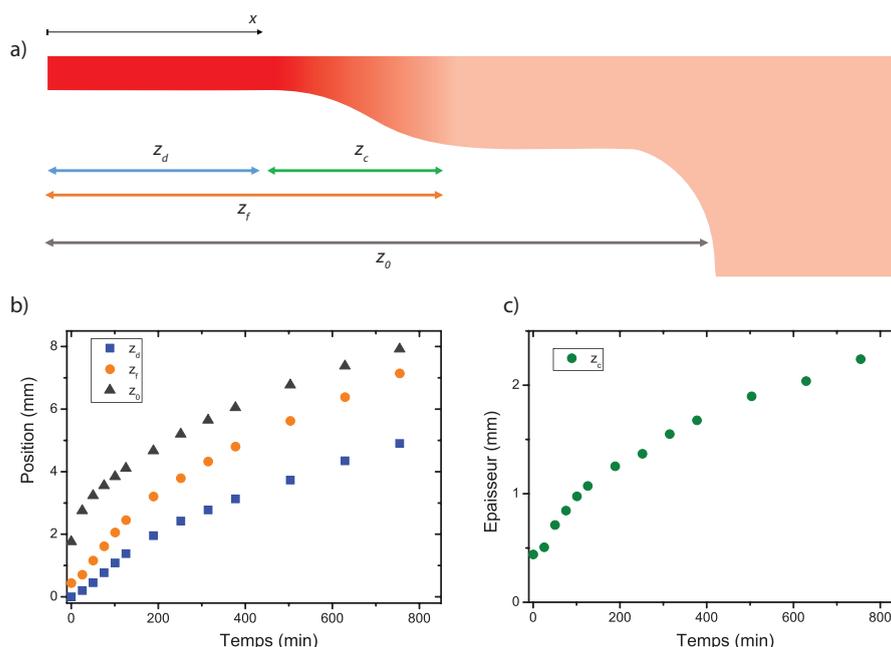


FIGURE 4.23 – (a) Schéma de la concentration en microgels dans le tube initialement satur e d’une suspension de microgels $\zeta_0 < 50\%$. La position z_0 du ménisque principal progresse dans le tube. Sur une longueur z_d   l’entrée, les microgels sont très concentr es. Puis sur une longueur z_c , la concentration en particules diminue jusqu’au front de compaction z_f . Pour $x > z_f$, la fraction volumique reste proche de la fraction volumique initiale. (b) Pour un tube satur e de microgels ($c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.4$), suivi des positions z_d , z_f et z_0 au cours du temps. (c) Etendue de la zone compactée $z_c = z_f - z_c$ au cours du temps.

Nous observons une zone plus sombre pré de l’entrée du tube dans le film d’eau (voir

Figure 4.22.b) qui évoque la région de particules compactées mise en évidence pour le Ludox. Les microgels ont un coeur fluorescent qui nous permet de suivre la concentration locale de la suspension lors de l'acquisition au microscope confocal. La figure 4.22.c représente l'intensité de la fluorescence en valeur de gris, dans cette image le tube est légèrement incliné en z , ainsi le fond du tube n'est pas visible. Cette image est utile pour avoir une vision d'ensemble, mais pour quantifier la fluorescence nous utilisons des tranches en z plus fines. Nous observons que les microgels sont très concentrés dans le dépôt à l'entrée du tube ainsi que dans les films fins qui s'étendent sur une longueur z_d (voir schéma de la figure 4.23.a). Ensuite, le film devient plus épais et la concentration en microgels connaît une brusque chute à une distance z_f de l'entrée du tube. Nous définissons z_f comme la distance entre l'entrée du tube et le front de compaction des particules. Pour $x > z_f$, la concentration en particules est faible.

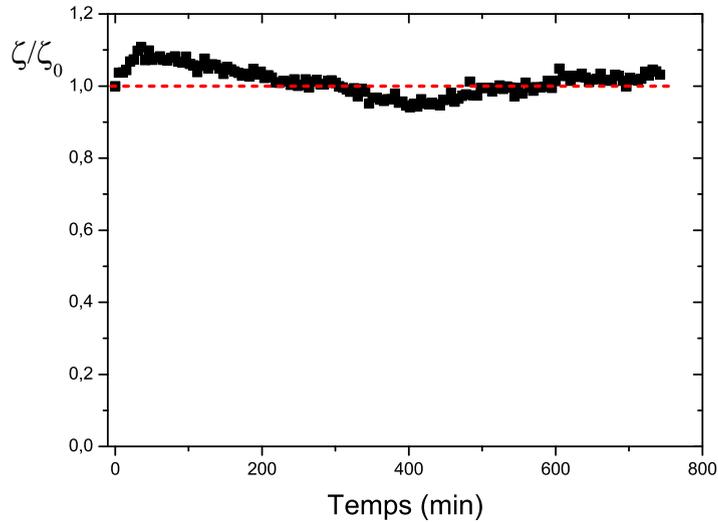


FIGURE 4.24 – Fraction volumique en microgels normalisée par ζ_0 près du fond de l'échantillon ($x > z_f$) en fonction du temps, pour une suspension de microgels $\zeta_0 = 20\%$ et $c_r = 5\%$.

Sur la figure 4.24, la fraction volumique au cours du temps en dessous du front de compaction au cours du temps est constante. La suspension reste à la concentration initiale en dehors de la région compactée. Près de l'entrée du tube, sur une longueur z_d , les microgels semblent secs et se détachent de la surface du tube, ce qui rend difficile la mesure de leur fraction volumique. Entre z_d et z_f , la concentration varie. Au cours du séchage, la vitesse du doigt décroît et les positions z_d et z_f progressent dans les mêmes proportions (voir Figure 4.23) que le ménisque principal (z_0). Cependant, la taille de la zone compactée $z_c = z_f - z_d$ est multiplié par 4, passant de 0.5 à 2 mm, pendant l'expérience.

La compaction des microgels est très différente de celle des particules rigides où l'aggrégation à une fraction volumique d'environ 60% crée un solide dont le volume changera peu. Au contraire les microgels peuvent se compacter à des fractions volumiques $\zeta > 1$.

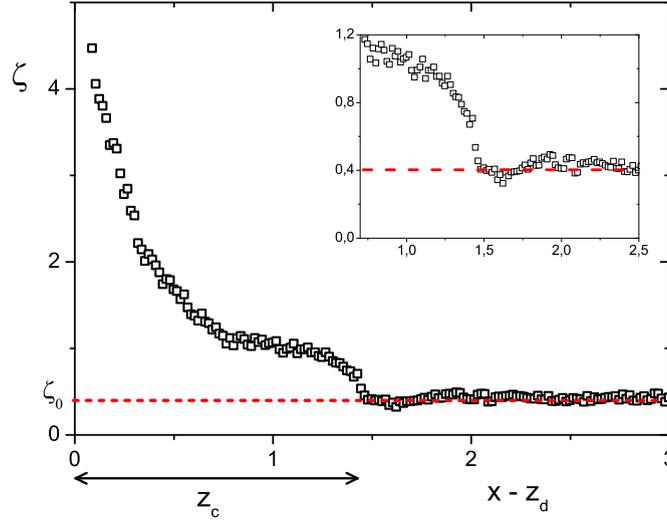


FIGURE 4.25 – Fraction volumique typique en microgels dans le film liquide en fonction de la position, pour une suspension de microgels $\zeta_0 = 40\%$ et $c_r = 5\%$. En insert, agrandissement près du front de compaction.

Sur la figure 4.25, dans la zone compactée $z_d < x < z_f$, ζ n'est pas constante. Dans le cas présenté sur la figure 4.25, l'épaisseur de la zone compactée est de $z_c \simeq 1.5$ mm. Près de z_d , la concentration varie fortement puis connaît un plateau à $\zeta \simeq 1.2 - 1$ sur environ 1 mm jusqu'au front de compaction à z_f . Nous observons qu'au niveau de z_f , la concentration admet une discontinuité nette entre la fraction volumique initiale ζ_0 pour $x > z_f$ et la zone compactée où $\zeta(x = z_f^-) \simeq 0.8$. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une advection des particules par l'écoulement de fluide dû aux rééquilibrages capillaires. En effet, la diffusion des particules est négligeable et n'est pas suffisante pour uniformiser la concentration.

Cette augmentation de ζ correspond à la diminution de l'épaisseur du film w : plus ζ est grand et plus le film est fin et w est petit. A une position donnée, le nombre de particules est proportionnel à $\zeta * w$. Sur la figure 4.26, $\zeta * w$ est constant dans la zone compactée. Ainsi, la suspension compactée ne se déplace plus suivant l'axe du tube x , mais se comprime suivant y en diminuant l'épaisseur w . La forme de l'interface dépend de la compression de la suspension. L'équilibre capillaire conduisait l'interface eau/air dans le cas de l'eau pure à maintenir une épaisseur constante, ici l'épaisseur w du film n'est pas constante donc les équilibres capillaires ne sont pas respectés.

Les caractéristiques de la région compactée ne sont pas fixées par la capillarité, nous cherchons donc à établir les paramètres déterminant z_c et z_d ainsi que l'évolution de la fraction volumique.

Nous pouvons estimer grossièrement que la principale perte de masse d'eau correspond à l'avancée du ménisque principale, ainsi la vitesse de séchage est proportionnelle à la vitesse de progression du ménisque principal $\frac{dz_0}{dt}$. En considérant que la zone très

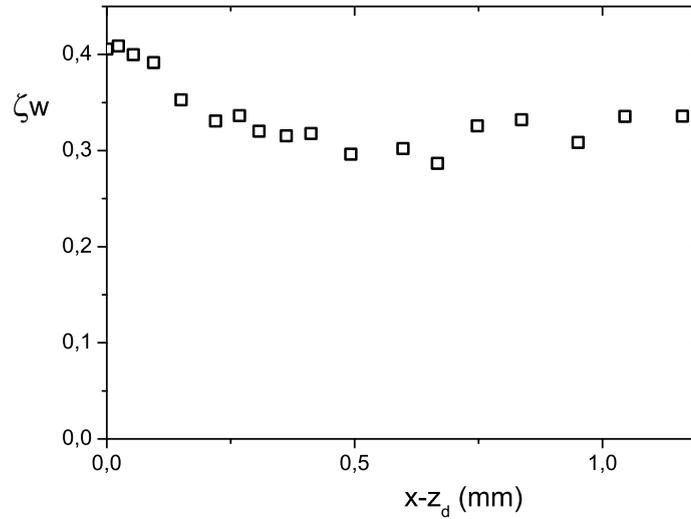


FIGURE 4.26 – Distribution de particules $\zeta * w$ dans la zone compactée, pour une suspension de microgels $\zeta_0 = 40\%$ et $c_r = 5\%$.

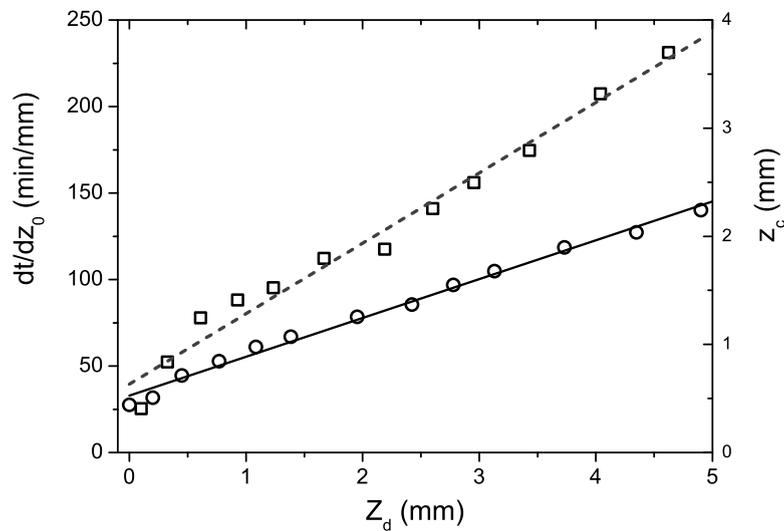


FIGURE 4.27 – Inverse de la vitesse d'avancée du ménisque principal en fonction de z_d (carrés et axe de gauche) et taille de la région compactée z_c (cercles et axe de droite) en fonction de la position z_d pour un tube initialement saturé d'une suspension de microgels avec $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.4$. Les lignes sont les fits linéaires.

concentrée ne contribue pas au séchage, l'évaporation a lieu à une distance z_d de l'entrée du tube et le taux de séchage devrait être proportionnel à la longueur de diffusion :

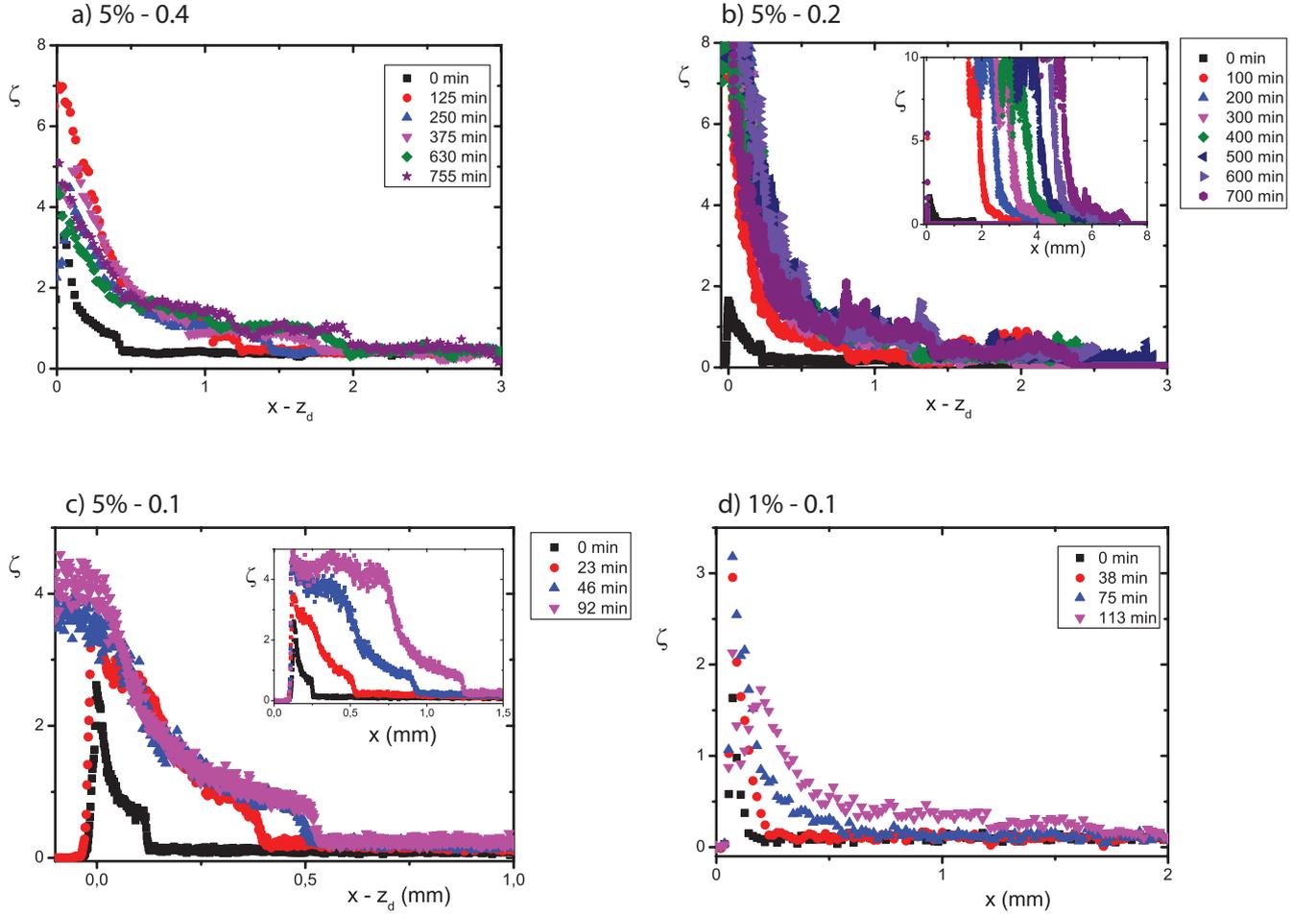


FIGURE 4.28 – Fraction volumique en microgels dans le film liquide en fonction de la position depuis x_d , pour des suspensions de microgels avec $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.4$ (a); $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.2$ (b); $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.1$ (c); $c_r = 1\%$ et $\zeta_0 = 0.1$ (d). En insert, les profils de concentration à leur positions dans le tube sans décalage.

$$V_e \propto \frac{1}{z_d + \delta}$$

La figure 4.27 met bien en évidence cette proportionnalité. En outre, la région de transition entre les microgels très concentrés et la suspension initiale a une taille z_c également proportionnelle à z_d .

Nous suggérons donc une interprétation de la compaction des microgels. La compression de la suspension a pour origine la demande en eau qui retire un débit d'eau fixé V_e par les conditions de séchage. En s'inspirant du séchage des hydrogels, la suspension compactée a un module élastique E et une perméabilité k que nous supposons constants. Ainsi quand la demande en eau est importante et le milieu très peu perméable, l'ensemble de la région compactée n'a pas le temps de se rééquilibrer (voir Chapitre 1 et [11, 45]) seule une région d'épaisseur $\frac{kE}{\mu V_e}$ se comprime. Nous pouvons vérifier cette dépendance en

$1/V_e$ car le taux de séchage diminue au cours du séchage sur plus d'un ordre de grandeur. En effet nous observons que la zone compactée z_c varie comme z_d et donc bien comme un milieu peu perméable en $1/V_e$ (voir Figure 4.27).

L'équilibrage des particules compactées ($x < z_f$) est donc de plus en plus important quand le taux de séchage diminue. Cependant, le profil de fraction volumique dans la région compactée d'épaisseur z_c est remarquablement stable dans le temps, alors que z_d augmente (voir Figure 4.28). La variation de fraction volumique est abrupte proche de z_d , puis la décroissance est lente jusqu'au front de compaction. Les efforts conduisant à la compression des microgels sont donc constants au niveau de la région sèche z_d .

4.3.2 Compaction des microgels

Nous présentons dans cette section des observations pour mieux comprendre la compaction des microgels, les premières analyses proposées sont exploratoires.

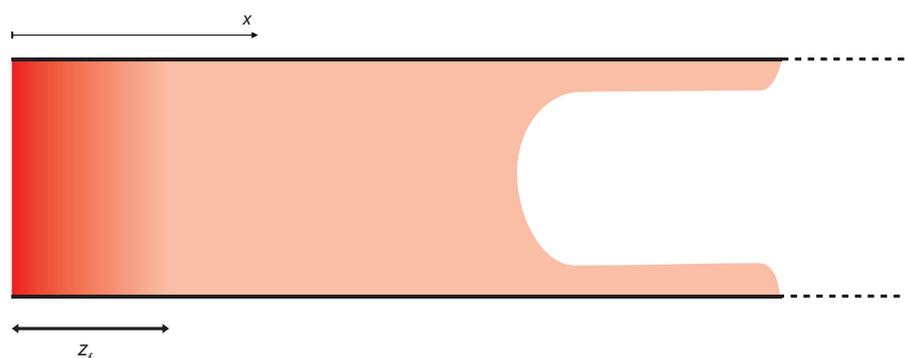


FIGURE 4.29 – Schéma du tube et de la concentration en microgels dans un tube laissé ouvert des 2 côtés. L'eau s'évapore par la gauche et les microgels s'accumulent à l'entrée du tube. À droite, une grande partie du tube reste sèche (non représentée) et permet à l'air d'entrer par "le fond". Le séchage par l'ouverture à droite est limité car la longueur de diffusion est très grande.

Pendant l'accumulation des particules, la zone de compaction se décale de z_d au cours du temps. Pour nous focaliser sur la compaction des microgels et nous affranchir de la variation de z_d et du taux de séchage lors de l'agrégation des particules, nous utilisons des tubes ouverts des 2 côtés comme présentés sur le schéma de la figure 4.29. Ainsi $z_d = 0$ pendant toute l'expérience et les particules s'accumulent à la surface libre suivant une seule dimension (l'axe du tube); l'air entrant par l'autre extrémité du tube. Pour $\zeta_0 = 0.2$, la quantité de particules est faible et x_f atteint 0.6 mm à la fin de l'expérience tandis que pour $\zeta_0 = 0.4$, $x_f \simeq 2.3$ mm. Cependant les profils sont très semblables entre les deux expériences. Ces nouvelles conditions conduisent à des profils de fraction volumique très semblables à ceux de la précédente configuration où le tube a une seule ouverture. La baisse abrupte de la concentration en microgels a lieu sur une distance d'environ 0.2 mm constante dans le temps puis ζ varie faiblement entre 1.5 et 0.7 avant la discontinuité marquant la fin de la région compactée. Pour $x > x_f$, $\zeta \simeq \zeta_0$.

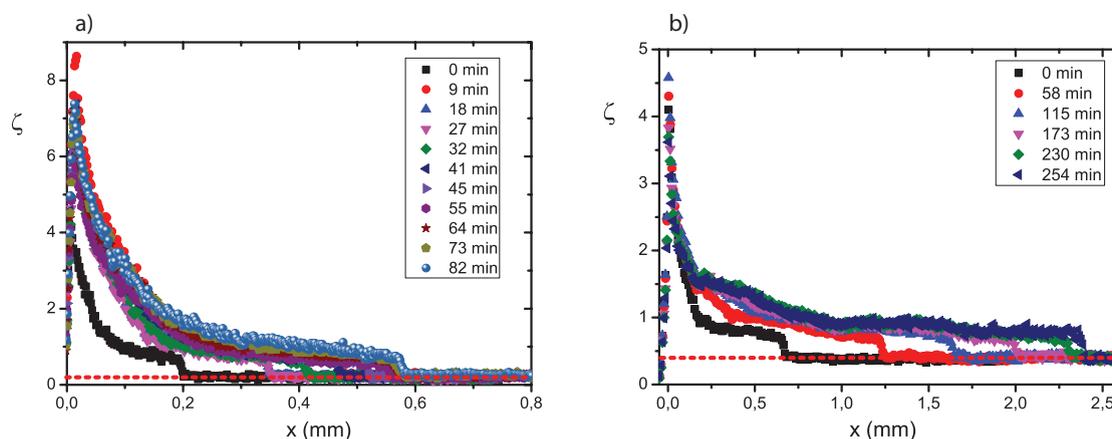


FIGURE 4.30 – Fraction volumique en microgels dans un tube ouvert des 2 côtés en fonction de la position, pour des suspensions de microgels avec $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.2$ (a); 5% et $\zeta_0 = 0.4$ (b).

Dans notre configuration initiale, avec une seule extrémité ouverte, nous négligeons l'influence des microgels "très concentrés" sur une longueur z_d . Ces microgels ont un comportement solide : ils se détachent des parois et semblent très secs. Nous considérons que cette région contient très peu d'eau résiduelle et donc ne contribuent pas au séchage qui se fait à la position z_d .

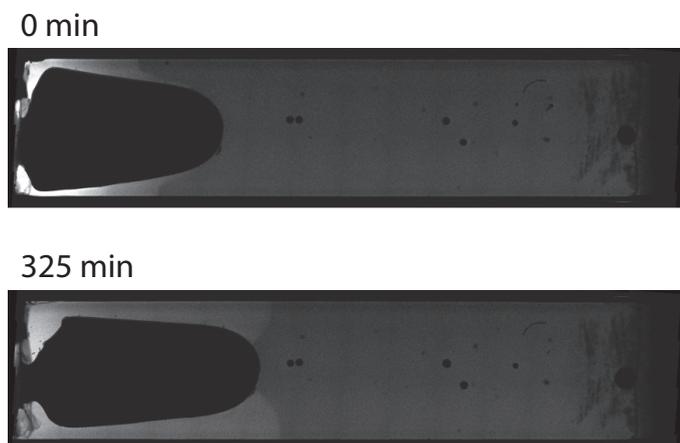


FIGURE 4.31 – Images de fluorescence après l'arrêt du séchage par la fermeture de l'ouverture (a) et après 325 minutes (b) pour une suspension de microgels $\zeta_0 = 40\%$ et $c_r = 5\%$ ayant séché 1 heure.

Cependant, ces microgels très concentrés sont en contact avec la suspension de microgels plus diluée. Nous avons vu au Chapitre 2 (Figure 2.11 page 48) que la pression osmotique de la suspension augmente avec la fraction volumique pour $\zeta > 1$. Ainsi les différences de pression osmotique entre $x < z_d$ et $x > z_d$ devraient conduire à un écoulement d'eau vers la région très concentrée. Nous émettons l'hypothèse que la dilution de la zone concentrée n'est pas visible pendant le séchage, car l'eau qui s'écoule vers l'entrée du tube dans le film fin de microgels concentrés à $x < z_d$ s'évapore et n'a pas la possibilité de diminuer la pression osmotique, c'est-à-dire de diminuer la fraction volumique. Pour tester

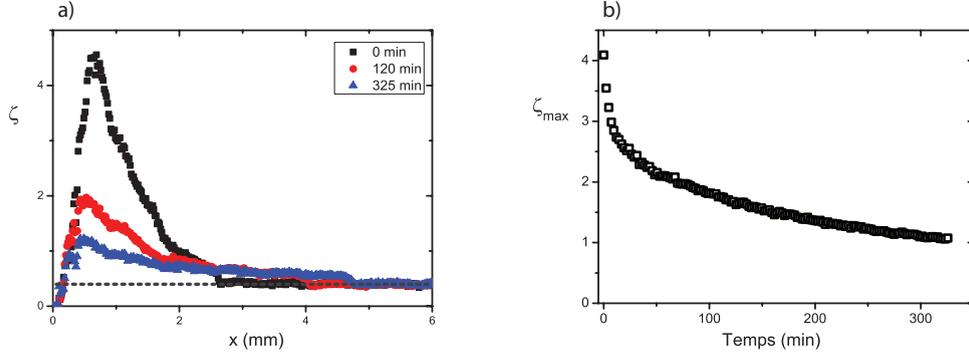


FIGURE 4.32 – (a) Fraction volumique en microgels dans le film liquide en fonction de la position, pour une suspension de microgels $\zeta_0 = 40\%$ et $c_r = 5\%$ après l'arrêt du séchage par la fermeture de l'ouverture. (b) Fraction volumique maximale dans le tube en fonction du temps après fermeture de l'ouverture.

cette hypothèse, nous arrêtons le séchage une fois que la zone très concentrée s'est établie en fermant l'ouverture du tube avec de la colle epoxy (voir Figures 4.31 et 4.32). En plus d'empêcher la vapeur d'eau de sortir du tube, la quantité d'air est également constante. Après 5 heures, la région très concentrée a gonflé et la concentration en microgels a diminué. En outre, le front de compaction se maintient avec une discontinuité des profils entre $\zeta \simeq 0.7$ et $\zeta = \zeta_0$, la diffusion reste donc négligeable (voir Figure 4.31). z_f a progressé vers le fond du tube et atteint le ménisque principal. Les microgels compactés se sont donc écoulés. La fraction volumique dans la région concentrée diminue rapidement quand le séchage est stoppé. Ceci met en évidence que cette région est bien toujours hydriquement connectée à la suspension et exerce une forte demande en eau.

Dans le cas où le séchage n'est pas stoppé, ce mécanisme de pompage par pression osmotique Π agit alors que les écoulements capillaires dans le fluide à seuil sont négligeables. Ainsi l'écoulement dans la région compactée $z_d < x < z_f$ est probablement fixé par la pression osmotique de la région très concentrée qui est caractéristique des microgels, ce qui explique que les profils de fraction volumique soient constants alors que le taux de séchage V_e varie d'un facteur 10 entre le début et la fin de l'expérience. A une position donnée, la suspension se contracte dans le temps, ce qui augmente sa pression osmotique ainsi que son seuil d'écoulement. Sur une tranche dx , il est probable que la contraction de la suspension soit gouvernée par l'équilibre de ces deux contraintes qui dépendent de ζ :

$$\frac{d\Pi}{dx} = \frac{\tau}{h} \quad (4.17)$$

Ainsi quand la différence de pression osmotique $d\Pi$ est grande, la suspension s'écoule et se comprime, ce qui augmente le seuil d'écoulement τ jusqu'à ce qu'il soit suffisant pour résister à la contrainte de cisaillement proportionnelle à l'épaisseur h du tube.

Ces observations nous permettront d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de séchage des suspensions de microgels dans un tube capillaire. Pour compléter cette analyse, nous réalisons un suivi de masse semblable à celui présenté pour l'eau pure avec une suspension $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.4$. Le temps de séchage est de plus de 1000 minutes (voir Figure 4.33). Le taux de séchage n'a pas de plateau mais baisse très rapidement au

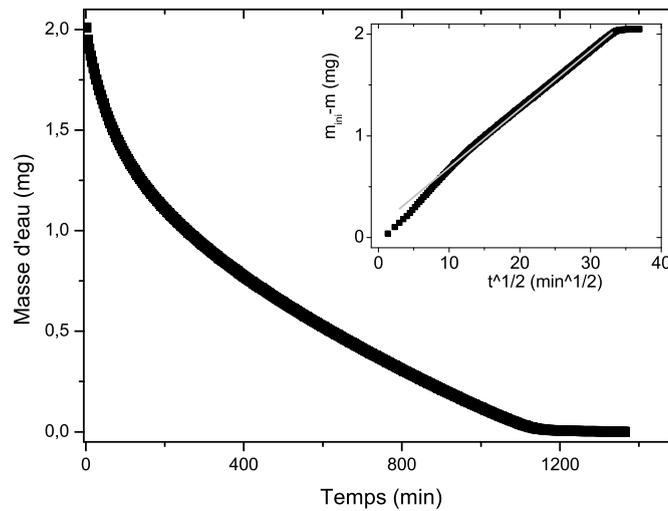


FIGURE 4.33 – Masse mesurée par ATG au cours du temps de séchage pour un tube initialement saturé d’une suspension de microgels avec $c_r = 5\%$ d’agent réticulant et $\zeta_0 = 0.4$. La masse d’eau initiale est de 2.05 mg. En insert, la perte de masse en fonction de la racine carrée du temps.

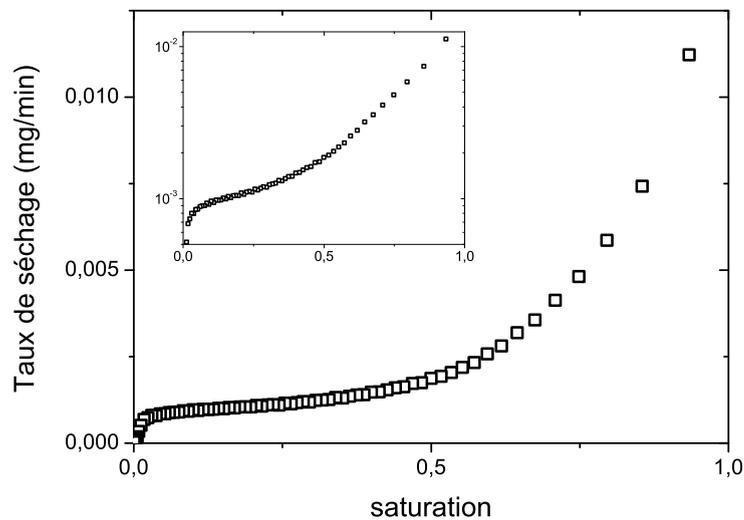


FIGURE 4.34 – Taux de séchage en fonction de la saturation moyenne $m_{eau}/m_{eau\ ini}$ pour un tube initialement saturé d’une suspension de microgels avec $c_r = 5\%$ et $\zeta_0 = 0.4$. En insert, les mêmes données avec l’axe des ordonnées logarithmiques.

début du séchage puis la baisse est continue, le taux de séchage passe de 0.01 mg/min à 0.001 mg/min (voir Figure 4.34). La perte de masse est proportionnelle à \sqrt{t} . Rappelons que le séchage de l’eau pure durerait environ 100 minutes avec un taux de séchage constant à 0.023 mg/min soit 10 fois moins long avec un taux de séchage comparable au taux de

séchage initiales de la suspension de microgels.

La cinétique de séchage dans le tube consiste en une perte de masse en racine du temps ce qui est très proche de celle dans le milieu poreux 3D (voir Figure 3.38 page 112). Ainsi nous pouvons tenter d'interpréter les observations à l'IRM sur les milieux 3D à la lumière des résultats sur le tube capillaire. Dans les expériences IRM (voir Figure 3.33 page 106), un front sec progresse dans l'échantillon ce qui peut correspondre à la région de microgels très concentrée z_d . D'autre part la saturation en eau augmente progressivement entre le front sec et le bas de l'échantillon totalement saturé ; cela est similaire à la variation de fraction volumique ζ observée dans la région de compaction du tube ($z_d < x < z_f$). En effet, dans cette région, la quantité d'eau est proportionnelle à l'épaisseur du film de suspension w qui varie comme $1/\zeta$.

Des travaux associant les observations et les mesures de masses sont nécessaires pour compléter ces premières résultats. La compréhension complète de la cinétique de séchage dans le tube s'efforcera de relier les comportements observés dans la compaction des particules et le taux de séchage. Il sera alors possible de mettre en évidence les mécanismes qui ralentissent le séchage dans des proportions importantes et leur dépendance avec les propriétés des particules.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons observé le séchage dans des tubes capillaires qui sont des milieux poreux modèles. La simplicité de la géométrie permet de mesurer plus simplement les propriétés qui étaient parfois inaccessibles dans les milieux poreux 3D du Chapitre 3.

Le séchage de l'eau dans ces tubes met en évidence l'importance des effets capillaires qui déterminent la répartition de l'eau dans des films épais. Le taux de séchage est constant pendant la majorité de l'évaporation de l'eau. Cependant nous observons une situation originale où le taux de séchage diminue alors que de l'eau est visible à la surface libre, donc sans front sec. La simplicité de la géométrie nous permet de faire le calcul de la distribution de la vapeur d'eau dans l'air ainsi que le taux de séchage par la Méthode des Eléments Finis. Nous en déduisons que, loin de l'entrée du tube, l'air est saturé en vapeur d'eau. Ainsi, l'évaporation de l'interface eau/air près de l'entrée du tube contribue principalement au taux de séchage total. Pour mieux comprendre cette localisation de l'évaporation et son influence sur le taux de séchage, nous réalisons des simulations Eléments Finis sur des configurations simplifiées. Nous montrons ainsi que l'évaporation de l'eau à l'interface eau/air décroît exponentiellement avec une longueur caractéristique de l'ordre de la largeur du tube. En outre, le taux de séchage est très sensible à la configuration de l'interface eau/air à l'entrée du tube. Ces évolutions de l'interface expliquent la baisse significative du taux de séchage sans entrée d'un front sec.

Le séchage des particules rigides (Ludox) permet d'identifier deux régimes. A faible fraction volumique, les particules migrent vers la surface libre et se compactent. Ce comportement est similaire à celui dans les milieux poreux 3D. Au fraction volumique plus élevée ($\sim 20\%$), les particules se compactent mais il n'y a pas de transport des particules. Les effets capillaires sont importants devant les dissipations visqueuses, cependant la compaction des particules occupent la totalité des films liquides ce qui explique l'absence de transport. L'écoulement de la suspension vers la surface n'est pas limité par la faiblesse du pompage capillaire mais par une contrainte géométrique.

Le séchage des particules molles (microgels) met en évidence les différences avec les particules rigides dans la région compactée. Les pâtes de particules concentrées se contractent, elles s'éloignent de la surface libre, ce qui constitue une migration des particules vers le fond de l'échantillon. Pour les suspensions liquides de particules, le temps de séchage est plus long que pour de l'eau pure. Nous visualisons la compaction des particules, nous établissons ainsi que la transition entre les particules très concentrées et la région liquide est très stable dans le temps et ne dépend pas des configurations de séchage. En effet les effets capillaires y sont négligeables, cette région compactée est un milieu peu perméable qui a un seuil d'écoulement en équilibre avec les variations de pression osmotique.

Ces résultats sur le séchage des tubes capillaires permettent de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre dans les milieux poreux 3D. Les cinétiques de séchage et les transports de particules sont similaires. Cependant il est important de noter les différences de conditions de séchage dans les deux systèmes. Dans les tubes capillaires, les effets capillaires sont toujours dominants devant les dissipations visqueuses et l'eau est toujours connectée, alors que le pompage capillaire devient insuffisant pour assurer l'approvisionnement de la surface libre en eau quand la saturation diminue sous 0.2 dans les milieux poreux. En outre, dans les milieux poreux, la distribution spatiale des tailles des pores est aléatoire. Nous décrivons ainsi le transport des particules par un seul régime. Dans les tubes, les mécanismes sont nettement séparés ; ainsi le nombre de régime pour décrire le séchage est plus important. Enfin, l'épaisseur de la couche limite δ est plus petite que la largeur du tube, alors que dans nos expériences sur les milieux poreux 3D, δ est plus grand que la taille des pores, qui correspond à l'éloignement des points de séchage à la surface libre. Cette différence explique que la forme de l'interface influe le taux de séchage dans le séchage des tubes alors qu'il n'est pas significatif dans les milieux 3D.

Il sera nécessaire de compléter ces travaux sur la cinétique de séchage dans les tubes, cela permettra de mettre en relation les observations de compaction des particules et le taux de séchage. De même les observations sur les microgels concentrés demandent une analyse plus détaillée pour comprendre les mécanismes dominants.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse nous avons étudié le séchage de milieux poreux complexes pour mieux prendre en compte la présence de particules en suspension dans la phase liquide. Notre démarche consiste à faire une séparation d'échelle, plus nette que dans les matériaux réels, entre les tailles caractéristiques de l'échantillon, des pores et des éléments dans le fluide interstitiel. Nous avons observé des milieux poreux 3D à l'aide de l'IRM et de la tomographie au rayon X, et sur des milieux poreux modèles à l'aide d'une caméra et d'un microscope confocal. Nous avons alors mis en évidence le couplage entre la modification du fluide et la cinétique de séchage.

Nous avons étudié trois catégories de fluides interstitiels saturant initialement la structure poreuse : le liquide pur, les suspensions de particules rigides et de particules molles. Nous résumons ici ces résultats en combinant les analyses pour les milieux poreux modèles et 3D.

Dans ces deux configurations (empilement granulaire et tube capillaire), le séchage d'un liquide pur met en évidence un régime d'évaporation où le taux de séchage est constant. Nous avons montré que l'évaporation a lieu à la surface libre et que l'air des pores en profondeur est saturé de vapeur d'eau. La majorité de l'eau est extraite au taux de séchage fixé par les conditions extérieures. En outre, la surface reste partiellement humide car elle est approvisionnée en eau par les rééquilibrages capillaires qui vident les grands pores en profondeur et resaturent les petits pores de surface. La répartition des pores étant aléatoire, la distribution de l'eau sur la hauteur est uniforme : il y a autant d'eau près de la surface qu'au fond de l'échantillon. L'eau s'écoule donc dans le milieu poreux vers la surface libre pour équilibrer la demande en eau du fait des différences de pressions capillaires. Quand la saturation en eau devient faible, sa perméabilité relative diminue et ne permet donc plus un écoulement suffisant. Ainsi un front sec progresse dans l'échantillon.

L'entrée d'un front sec correspond à la fin du régime à taux de séchage constant dans les milieux poreux 3D. Nous avons mesuré la position du front sec et montré un très bon accord avec la baisse du taux de séchage. En effet, la longueur de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air augmente ce qui diminue le taux de séchage.

Dans les milieux poreux modèles, la baisse du taux de séchage survient alors que de l'eau est encore présente à la surface libre. Comme l'évaporation est localisée à la surface libre, nous avons montré, à l'aide de simulation par éléments finis, que le taux de séchage est très sensible à la configuration locale de l'interface eau/air. Ces petites

variations expliquent la baisse significative du taux de séchage sans entrée d'un front sec. Remarquons que ces configurations influencent la cinétique de séchage car l'épaisseur de la couche limite est plus petite que la taille caractéristique des pores, contrairement aux expériences sur les milieux poreux 3D où la couche limite était plus grande et les effets d'interfaces n'ont pas été mis en évidence.

La diffusion de la vapeur d'eau est le processus limitant la cinétique de séchage. Le séchage est rapide lorsque l'eau liquide s'écoule ce qui maintient la distance de diffusion la plus faible possible.

Les suspensions de particules ralentissent toujours la cinétique de séchage en comparaison de l'eau seule. En effet, dans le meilleur des cas, les écoulements possibles pour de l'eau se font de façon similaire pour les suspensions. Mais il n'y a jamais d'écoulements plus favorable dans les suspensions. Au contraire, la formation de suspensions concentrées limitent les écoulements et réduisent donc le taux de séchage.

Nous avons utilisés des particules rigides (Ludox) et molles (microgels). Nous distinguons les faibles fractions volumiques où les caractéristiques du fluide sont comparables de celles de l'eau, et les suspensions plus concentrées où l'écoulement est plus difficile.

A faible fraction volumique, nous observons la migration des particules vers la surface lors du séchage d'un milieu poreux initialement saturé de café. Le séchage de suspensions de particules rigides met en évidence la présence de rééquilibrages capillaires similaires à ceux observés pour de l'eau seule. Les particules sont advectés vers la surface libre et se compactent dans les pores encore saturés. L'évaporation se fait ensuite sous la région compactée, ce qui augmente la longueur de diffusion et donc réduit le taux de séchage. Nous prédisons ainsi la cinétique de séchage par un système d'équations différentielles dépendant uniquement des paramètres mesurables : porosité, taille de l'échantillon, fraction volumique initiale et de compaction des particules et taux de séchage initial.

Nous visualisons le dépôt de particules et la réduction de porosité associée. La taille de pore moyenne n'est significativement réduite que sur une très faible distance près de la surface libre.

Pour les particules molles à faible fraction volumique, nous observons également des rééquilibrages capillaires et donc un écoulement de la suspension vers la surface libre. Cependant la compaction des particules est très différentes, car elles peuvent se comprimer et augmenter ainsi le nombre de particules par unité de volume bien au-delà de ce qui est permis géométriquement pour des particules rigides. Dans la région compactée, la transition entre une région très concentrée et le liquide est très stable dans le temps. En outre les effets capillaires y sont négligeables car la suspension a un seuil d'écoulement, ainsi la compaction est gouvernée par la pression osmotique. Ces modifications de la région compactée influencent la longueur de diffusion et donc la cinétique de séchage.

Pour les suspensions de particules rigides, nous considérons une fraction volumique comme étant élevée (vers 20–30%) quand la viscosité devient significativement plus grande que celle de l'eau. Loin de la surface libre, le milieu poreux reste totalement saturé ce qui suggère l'absence de rééquilibrages capillaires. Il n'y pas de migration de particules vers

la surface. L'augmentation de la viscosité permet d'envisager que la dépression capillaire n'est pas suffisante pour alimenter la surface en eau et maintenir le taux de séchage initial. Cependant cette conclusion doit être nuancée. En effet dans le milieu poreux modèle, les effets capillaires sont dominant, mais le transport des particules est impossible car, la fraction volumique étant élevée, la région compactée est très importante et s'étend finalement uniformément sur toute la longueur de l'échantillon.

Pour les particules molles, à fraction volumique élevée, nous observons des cinétiques de séchage très lentes et peu de rééquilibrages capillaires. Nous montrons que les suspensions de particules molles retiennent très peu d'eau à l'équilibre avec de l'air non saturé en vapeur d'eau.

Les particules molles très concentrées forment donc une pâte qui se contracte au séchage. Nous observons alors une migration des particules qui s'éloignent de la surface libre.

Ces travaux apportent une contribution à la compréhension de la physique du séchage des matériaux complexes et ouvrent de nombreuses perspectives.

L'étude des particules molles demande à être complétée pour permettre d'établir le couplage entre les observations sur la compaction des particules et la cinétique de séchage. Il faudra en particulier prendre en compte l'influence des particules sur la mouillabilité du substrat par la suspension. La situation des particules rigides soulève également des questions qui mériteraient d'être étudiées séparément ; ainsi le devenir de l'eau dans la zone compactée mériterait d'être approfondi en considérant un milieu poreux dont la taille des pores est nanométrique. En outre, les simulations par éléments finis donnent une bonne explication qualitative de l'importance de la forme de l'interface eau/air dans le séchage des tubes, mais ces simulations gagneraient en rigueur et en quantification si elles étaient réalisées en *3D*.

Il sera ensuite intéressant d'établir ces résultats pour les caractéristiques et la complexité des matériaux réels : moins poreux, réactifs. Une première étape pourrait être de prendre en compte la possibilité d'adsorption des particules sur la surface du milieu poreux comme cela se produit pour de nombreuses espèces en suspension dans les pâtes de ciment ou les sols. Nous pourrions ainsi étendre la pertinence des phénomènes mis en évidence dans ces travaux de recherche.

Bibliographie

- [1] D.P. Bentz, M.R. Geiker, and K.K. Hansen. Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 31(7) :1075–1085, July 2001. [11](#)
- [2] B. P. Binks, M. Kirkland, and J. Rodrigues. Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle surfactant mixtures. *Soft Matter*, 4(12) :2373, 2008. [39](#)
- [3] K. R. Brownstein and C. E. Tarr. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 26(1) :17 – 24, 1977. [60](#)
- [4] K. R. Brownstein and C. E. Tarr. Importance of classical diffusion in nmr studies of water in biological cells. *Phys. Rev. A*, 19 :2446–2453, Jun 1979. [60](#)
- [5] B. Camassel, N. Sghaier, M. Prat, and S. Ben Nasrallah. Evaporation in a capillary tube of square cross-section : application to ion transport. *Chemical Engineering Science*, 60(3) :815–826, February 2005. [22](#), [23](#), [25](#)
- [6] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 94 :630–638, May 1954. [60](#)
- [7] F. Chauvet, P. Duru, S. Geoffroy, and M. Prat. Three Periods of Drying of a Single Square Capillary Tube. *Physical Review Letters*, 103(12) :1–4, September 2009. [23](#), [24](#), [120](#), [123](#)
- [8] Michel Cloitre, Régis Borrega, Fabrice Monti, and Ludwik Leibler. Structure and flow of polyelectrolyte microgels : from suspensions to glasses. *Comptes Rendus Physique*, 4(2) :221–230, March 2003. [48](#)
- [9] P. Coussot. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 15(3) :557–566, 2000. [20](#)
- [10] P. Coussot, C. Gauthier, and F. Bertrand. Mouvements capillaires durant le sechage d’une pate granulaire. *C. R. Acad. Sci.*, pages 1101–1106, 1999. [16](#)
- [11] O. Coussy. *Poromechanics*. John Wiley and Sons, 2005. [26](#), [31](#), [87](#), [151](#)
- [12] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, pages 827–829, 1997. [29](#)
- [13] B.V. Derjaguin and L.D. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14 :733–762, 1941. [39](#)

- [14] E. Dufresne, E. Corwin, N. Greenblatt, J. Ashmore, D. Wang, A. Dinsmore, J. Cheng, X. Xie, J. Hutchinson, and D. Weitz. Flow and Fracture in Drying Nanoparticle Suspensions. *Physical Review Letters*, 91(22) :1–4, November 2003. [29](#), [38](#), [39](#), [137](#)
- [15] E R Dufresne, D J Stark, N A Greenblatt, J X Cheng, J W Hutchinson, L Mahadevan, and D A Weitz. Dynamics of Fracture in Drying Suspensions. *Langmuir*, 22(1dc) :7144–7147, 2006. [29](#)
- [16] S V Dvinskikh, K Szutkowski, and I Furó. MRI profiles over very wide concentration ranges : application to swelling of a bentonite clay. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, 198(2) :146–50, June 2009. [61](#)
- [17] D.F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain : Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Advances in Interfacial Engineering. Wiley, 1999. [39](#)
- [18] P. Faure and P. Coussot. Drying of a model soil. *Physical Review E*, 82(3) :1–12, September 2010. [32](#), [33](#)
- [19] Paméla F Faure and Stéphane Rodts. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magnetic resonance imaging*, 26(8) :1183–96, October 2008. [61](#)
- [20] S Geoffroy, F Plouraboue, M Prat, and O Amyot. Quasi-static liquid-air drainage in narrow channels with variations in the gap. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(7) :165–175, 2006. [124](#)
- [21] Erika Giuseppe, Anne Davaille, Eric Mittelstaedt, and Marc François. Rheological and mechanical properties of silica colloids : from Newtonian liquid to brittle behaviour. *Rheologica Acta*, 51(5) :451–465, January 2012. [39](#)
- [22] N. Grapsas and N. Shokri. Acoustic characteristics of fluid interface displacement in drying porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 62 :30–36, June 2014. [14](#)
- [23] Sonia Gupta, Hendrik P. Huinink, Marc Prat, Leo Pel, and Klass Kopinga. Paradoxical drying of a fired-clay brick due to salt crystallization. *Chemical Engineering Science*, 109 :204–211, April 2014. [27](#)
- [24] H. P. Huinink, L. Pel, and M. a. J. Michels. How ions distribute in a drying porous medium : A simple model. *Physics of Fluids*, 14(4) :1389, 2002. [17](#)
- [25] E. Keita, P. Faure, S. Rodts, and P. Coussot. MRI evidence for a receding-front effect in drying porous media. *Physical Review E*, 87(6) :062303, June 2013. [81](#)
- [26] J.-P. Korb. Nmr and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14(3) :192 – 202, 2009. [61](#)
- [27] A. Lallemand. Écoulement des fluides. Ecoulements en conduites. Réseaux. *Techniques de l'ingénieur*, page 161, 2001. [52](#)
- [28] P. J. Lu. *Gelation and Phase Separation of Attractive Colloids*. PhD thesis, Harvard University, 2008. [55](#)
- [29] M. Mainguy, O. Coussy, and V. Baroghel-Bouny. Role of air pressure in drying of weekly permeable materials. *J. of Engineering Mechanics*, 127(6), 2001. [10](#), [11](#)
- [30] M Marcoux and M Prat. Discrete Salt Crystallization at the Surface of a Porous Medium. *Physical Review Letters*, 108(February) :054502, 2012. [27](#)

- [31] C. Marliere. *Etude des transferts hydriques en milieu poreux en presence de polymeres reteneurs d'eau : Application au mortier*. PhD thesis, Universite Paris-Est, 2013. [58](#)
- [32] J. Mattsson, H. M. Wyss, A. Fernandez-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz. Soft colloids make strong glasses. *Nature*, 462(7269) :83–6, November 2009. [45](#)
- [33] S. Meiboom and D. Gill. Modified spin echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8) :688–691, 1958. [60](#)
- [34] P. Menut, S. Seiffert, J. Sprakel, and D. A. Weitz. Does size matter ? Elasticity of compressed suspensions of colloidal- and granular-scale microgels. *Soft Matter*, pages 156–164, 2011. [43](#), [115](#)
- [35] P. Moller. *Bandes de cisaillement et la transition solide liquide dans les fluides a seuil*. PhD thesis, Universite Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2008. [38](#), [39](#)
- [36] M. Norouzi Rad and N. Shokri. Nonlinear effects of salt concentrations on evaporation from porous media. *Geophysical Research Letters*, 39(4) :1–5, February 2012. [26](#)
- [37] L. Pauchard, F. Parisse, and C. Allain. Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Physical Review E*, 59(3) :3737–3740, 1999. [38](#)
- [38] L. Pel, H. Huinink, and K. Kopinga. Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. *Applied Physics Letters*, 81(15) :2893, 2002. [27](#)
- [39] L. Pel, K. Kopinga, and H. Brocken. Moisture transport in porous building materials. *HERON*, 41(2) :95–105, 1996. [12](#)
- [40] R. Pelton. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic. *Journal of colloid and interface science*, 348(2) :673–4, August 2010. [48](#)
- [41] M. Prat. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(7-8) :1455–1468, April 2007. [25](#)
- [42] B. D. Rabideau, C. Lanos, and P. Coussot. An investigation of squeeze flow as a viable technique for determining the yield stress. *Rheologica Acta*, 48(5) :517–526, February 2009. [43](#)
- [43] R.P. Rand. Osmotic pressure data. *Brock University website*. [47](#)
- [44] G. W. Scherer. Drying Gels : IV Cylinder and sphere. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987. [32](#)
- [45] G. W. Scherer. Theory of Drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1) :3–14, January 1990. [31](#), [32](#), [151](#)
- [46] H. Senff and W. Richtering. Temperature sensitive microgel suspensions : Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres. *The Journal of chemical physics*, 111(4) :1705–1711, 1999. [47](#)
- [47] N. Sghaier and M. Prat. Effect of Efflorescence Formation on Drying Kinetics of Porous Media. *Transport in Porous Media*, 80(3) :441–454, March 2009. [27](#)

- [48] N. Shahidzadeh-Bonn, A. Azouni, and P. Coussot. Effect of wetting properties on the kinetics of drying of porous media. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(11) :112101, March 2007. [16](#)
- [49] N. Shokri, P. Lehmann, and D. Or. Liquid-phase continuity and solute concentration dynamics during evaporation from porous media : Pore-scale processes near vaporization surface. *Physical Review E*, 81(4) :1–7, April 2010. [15](#), [28](#)
- [50] N. Shokri and D. Or. What determines drying rates at the onset of diffusion controlled stage-2 evaporation from porous media? *Water Resources Research*, 47(9) :1–8, September 2011. [13](#), [19](#)
- [51] V. Slowik, M. Schmidt, and R. Fritzsche. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value. *Cement and Concrete Composites*, 30(7) :557–565, August 2008. [11](#), [61](#)
- [52] M. Suzuki and S. Maeda. On the mechanism of drying of granular beds : Mass Transfer from Discontinuous Source. *Journal of chemical engineering of Japan*, 1(1) :26–31, 1968. [6](#)
- [53] E.J.W. Verwey and Overbeek J.T.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, 1948. [39](#)
- [54] L. Xu, S. Davies, A. B. Schofield, and D. A. Weitz. Dynamics of Drying in 3D Porous Media. *Physical Review Letters*, 101(094502), 2008. [14](#), [77](#)
- [55] A. Yiotis, D. Salin, E. Tajer, and Y. Yortsos. Analytical solutions of drying in porous media for gravity-stabilized fronts. *Physical Review E*, 85(4) :1–12, April 2012. [24](#)
- [56] A. Yiotis, D. Salin, E. Tajer, and Y. Yortsos. Drying in porous media with gravity-stabilized fronts : Experimental results. *Physical Review E*, 86(2) :026310, August 2012. [17](#), [20](#)

Physique du séchage des sols et des matériaux de construction

Le séchage des matériaux de construction et des sols a une grande importance sur leurs propriétés finales et est un enjeu critique du point de vue économique et énergétique. Ces matériaux contiennent des grains de toutes tailles (incluant une fraction colloïdale) et de l'eau. Nous étudions les phénomènes physiques essentiels à l'origine de ces propriétés de séchage à partir d'une séparation d'échelle plus nette que dans les matériaux réels entre les tailles caractéristiques de l'échantillon, des pores et des éléments dans le fluide interstitiel. Des milieux poreux 3D sont observés à l'aide de l'IRM et de la tomographie au rayon X, et des milieux poreux modèles à l'aide d'une caméra et d'un microscope confocal. Trois catégories de fluides interstitiels saturant initialement la structure poreuse ont été étudiées : un liquide pur, des suspensions de particules rigides et des suspensions de particules molles. Le séchage d'un liquide pur met en évidence un régime d'évaporation où le taux de séchage est constant. L'eau s'écoule par pompage capillaire pour approvisionner en eau la surface libre où l'évaporation a lieu. Comme l'évaporation est localisée à la surface libre, des simulations par éléments finis mettent en évidence la sensibilité du taux de séchage à la configuration locale de l'interface eau/air. Les suspensions de particules ralentissent toujours la cinétique de séchage en comparaison de l'eau seule. A faible fraction volumique, les particules migrent vers la surface lors du séchage d'un milieu poreux et ralentissent la cinétique de séchage en formant une zone compactée. Les particules molles peuvent se comprimer et augmenter ainsi le nombre de particules par unité de volume ce qui influence la longueur de diffusion de la vapeur d'eau. A fraction volumique élevée, la viscosité du fluide empêche l'écoulement ainsi les cinétiques de séchage sont très lentes et les particules ne se déplacent pas.

Drying physics of soils and building materials

Drying of building materials and soils plays a major role in their final properties and is a main economics and environmental issue. In this thesis, we study the drying of complex porous media to better understand the impact of particles in the interstitial fluid. With a clear scale separation between the sample, pores and particles sizes, we observe water and particles distributions by camera, MRI, X-ray tomography and confocal microscope. We show that the fluid evolution and the drying kinetics are coupled. We study three kinds of fluids : pure liquid, hard and soft particles suspensions. The drying rate of pure water remains constant and generally persists until the majority of water is evaporated. The fluid flows through the porous network, due to capillary depression, to provide water to the free surface where evaporation occurs. We show, by Finite Elements Method, that the drying rate is very sensitive to the shape of the air/water interface. Particles suspensions always slow down the drying kinetics compare to pure water. At low volume fraction, particles migrate towards the surface and drying rate is linked to the increases of the compacted area. Soft particles can compress, thus the compacted area may shrink and influences drying rate. At high volume fraction, viscous dissipation is high and limit the fluid flow therefore particles do not migrate and the drying kinetics is slow.