

ORSTOM

ANALYSE EXPERIMENTALE DES
DIFFERENTES PHASES DE SECHAGE
DU CAOUTCHOUC NATUREL

PAR: AURIA RICHARD

Chargé de Recherches à l'ORSTOM
URF4

Mars 1986

Etude réalisée au LABORATOIRE DE GENIE CIVIL

USTL - Place Eugene Bataillon - 34060 - MONTPELLIER

Je tiens à remercier M. JACOB, Directeur du Laboratoire IRCA Montpellier et M. PREVÔT Laboratoire IRCA pour les informations et les conseils qu'ils m'ont donnés. Je remercie M. JOUANNA, Professeur, Directeur du Laboratoire de Génie Civil pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire; M. BENET, Maître de conférences à l'USTL (LGC) pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail. Je remercie M. MONTIEL, Technicien CNRS, pour le soutien qu'il m'a apporté dans la réalisation des expériences.

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.

2. COMPOSITION DU LATEX.

2.1 Composition du sérum.

2.2 Les particules de caoutchouc dans le latex.

2.3 Présentation schématique de la structure interne du caoutchouc naturel durant le séchage.

3. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT DES SOLUTIONS.

3.1 Potentiels chimiques des constituants d'une solution.

3.1.1 Solution idéale.

3.1.2 Solution réelle.

3.2 Pression de vapeur des solutions.

3.2.1 Solution idéale.

3.2.2 Solution réelle.

3.3 Pression osmotique.

3.3.1 Solution réelle.

3.3.2 Solution idéale.

3.4 Cryométrie.

3.4.1 Cas d'une solution réelle libre.

3.4.2 Cas d'une solution idéale libre.

3.4.3 Cas d'une solution libre électrolytique.

3.4.4 Cas d'une solution dans un milieu poreux.

4. ETUDE EXPERIMENTALE.

4.1 But de l'expérience.

4.2 Préparation des échantillons.

4.3 Dispositif expérimental.

4.3.1 Description du dispositif expérimental.

4.3.2 Régulation de la pression de vapeur d'eau.

4.4 Mesures des variables expérimentales.

4.4.1 Détermination de la teneur en eau de l'échantillon.

4.4.2 Mesures des températures T_w et θ .

4.5 Mode opératoire d'une expérience.

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

5.1 Cinétique de séchage. Variation de l'écart de température de l'air asséchant et de l'échantillon.

5.2 Mesure de l'abaissement de la température du point de congélation dans l'échantillon de caoutchouc.

5.3 Analyse des différentes phases de séchage à l'aide des trois méthodes expérimentales: Cinétique de séchage, Mesure de la différence de température $T_a - T_f$ et Cryométrie.

5.4 Analyse de la variation de la concentration en solutés du sérum

5.4.1 Influence de l'espace poral.

5.4.2 Influence de l'eau adsorbée.

5.4.3 Influence du sérum.

5.4.4 Importance du piégeage des solutés dans la structure.

6. CONCLUSION.

1. INTRODUCTION

Le séchage des produits agro-alimentaires et industriels suscite depuis quelques années un grand intérêt, de la part des scientifiques et des industriels. La diminution de son coût énergétique ($\approx 10\%$), l'amélioration de la qualité des produits et la possibilité d'apporter des solutions aux problèmes de sous-alimentation dans le tiers monde, fait du séchage un sujet d'actualité.

Ce travail fait suite à une première note bibliographique sur le SÉCHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL dans laquelle certaines questions concernant la nature des transferts de l'humidité à l'intérieur du caoutchouc et son comportement durant le séchage sont posées.

Dans cette deuxième note on s'intéresse à l'aspect fondamental des transferts de masse. On tente de décrire à partir de réflexions personnelles et par des schémas conceptuels simples le produit en tant que milieu "poreux". Des informations sur la composition et la concentration des solutés du sérum sont données. On propose ensuite, d'analyser les transferts de sérum (eau+solutés) dans un échantillon de caoutchouc par trois méthodes expérimentales complémentaires: (1) Par analyse de la cinétique de séchage; (2) Par mesure durant la cinétique de l'écart de température de la feuille et de l'atmosphère séchante; (3) Par analyse de l'abaissement du point de congélation du sérum à l'intérieur du produit à différents stades de la cinétique de séchage. Des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage et d'un microscope acoustique donnent des représentations de l'espace poral d'échantillons de caoutchouc dans des états hydratés et déshydratés. On montre que l'abaissement de la température du point de congélation est dû en grande partie à la présence de solutés dans le sérum; l'influence de l'espace poral sur cette température étant négligeable.

Cette étude a été effectuée avec le soutien du GRECO CNRS: Séchage et mécanismes de transport dans les milieux poreux non saturés, et du Programme Coordonné Régional de Séchage des Produits Agricoles et Alimentaires.

2. COMPOSITION DU LATEX

2.1 Composition du sérum.

A partir d'une incision effectuée dans l'écorce de l'arbre (Hévéa *Brasiliensis*), le latex contenu dans les vaisseaux du réseau laticifère s'écoule et est ensuite récupéré dans des tasses ou des sacs en polyéthylène. Ce latex, liquide blanc et opaque se présente sous la forme dispersée de particules de caoutchouc dans un sérum aqueux contenant des éléments minéraux et organiques en solution. La composition chimique du latex est complexe et sujette à des variations de paramètres liés ou non au matériel végétal (nature clonale, influence climatique, etc...). Sa teneur en matières solides est d'environ 30 à 40%, ou 90% est constitué par les particules de caoutchouc. Le reste des substances sont des éléments non caoutchouc dont la composition couvre le large spectre des constituants habituels de la matière vivante (protides, lipides, etc...)

On présente à l'aide du tableau 1, les différents constituants non caoutchouc du latex d'Hévéa *Brasiliensis*. Il montre l'importance dans sa composition de certains éléments organiques tels que les inositols et les protéines, alors que la quantité des sucres est plus faible. Les principales substances minérales contenues dans le latex sont: le potassium (0,1%), le fer (0,006%), le calcium (0.007%), etc.... Elles se présentent sous formes d'ions positifs et négatifs. En plus des éléments cités précédemment, le latex peut contenir toutes sortes d'impuretés amenées lors de la récolte et du transport vers l'usine (poussières, débris végétaux,...).

2.2 Les particules de caoutchouc dans le latex.

Des observations au microscope montrent que les particules de caoutchouc se présentent suivant l'origine du latex sous une forme sphérique et piriforme. Leurs dimensions sont comprises entre 50Å et 3µm, avec des diamètres pouvant atteindre exceptionnellement 5 à 6µm (Figure 1). Ces particules contiennent plusieurs centaines à plusieurs milliers de molécules d'hydrocarbure. Elles sont entourées d'une membrane dont l'épaisseur varie de 100Å à 0,1µm et sur laquelle est adsorbée des protéines et des lipides (Figure 2). D'autres éléments tels que les stérols, stérols esters sont associés aux particules de caoutchouc, cependant leur localisation sur ou dans les particules semble incertaine.

2.3 Présentation schématique de la structure interne du caoutchouc naturel durant le séchage.

La présentation schématique de la structure interne du caoutchouc durant le séchage ne se veut qu'indicative et ne saurait être pour l'instant une fin en soi. Ces schémas conceptuels sont établis à partir d'une réflexion sur la manière dont le sérum et le réseau macromoléculaire constituant

TABLEAU I

Les constituants non caoutchouc du latex d'*Hevea brasiliensis*
selon B.-L. ARCHER *et coll.* (103)

LATEX FRAIS	Phase caoutchouc 37 %	<ul style="list-style-type: none"> - Protéines (172) 0.5. - Phospholipides (167) 0.6. - Tocotriénols (libres et estérifiés) (173) 0.09. - Sterols et : Sterols Esters - Graisses et cires:
	Particules de Frey-Wessling	<ul style="list-style-type: none"> - Caroténoïdes - Plastocyanine - Autres lipides (127)
	Serum C 48 %	<ul style="list-style-type: none"> - Inositols (174) 1.0 - 1.5 - Carbohydrates (174 - 175) Protéines 0.5 - Glutathion (176) 0.01. - Acides aminés libres (177) 0.08. - Acide ascorbique 0.02. - Autres acides organiques. - Bases azotées 0.04. - Acides nucléiques (178) 0.002. - Mononucléotides 0.02.
	Sédiment de centrifugation 15 %	<ul style="list-style-type: none"> - Protéines (179). - Phospholipides. - Plastoquinone. - Ubiquinol. - Sterols. - Trigonelline (180) 0.007. - Ergothioneine (180)

Les chiffres figurant au-dessous des constituants indiquent leur concentration approximative en g pour 100 g de latex.

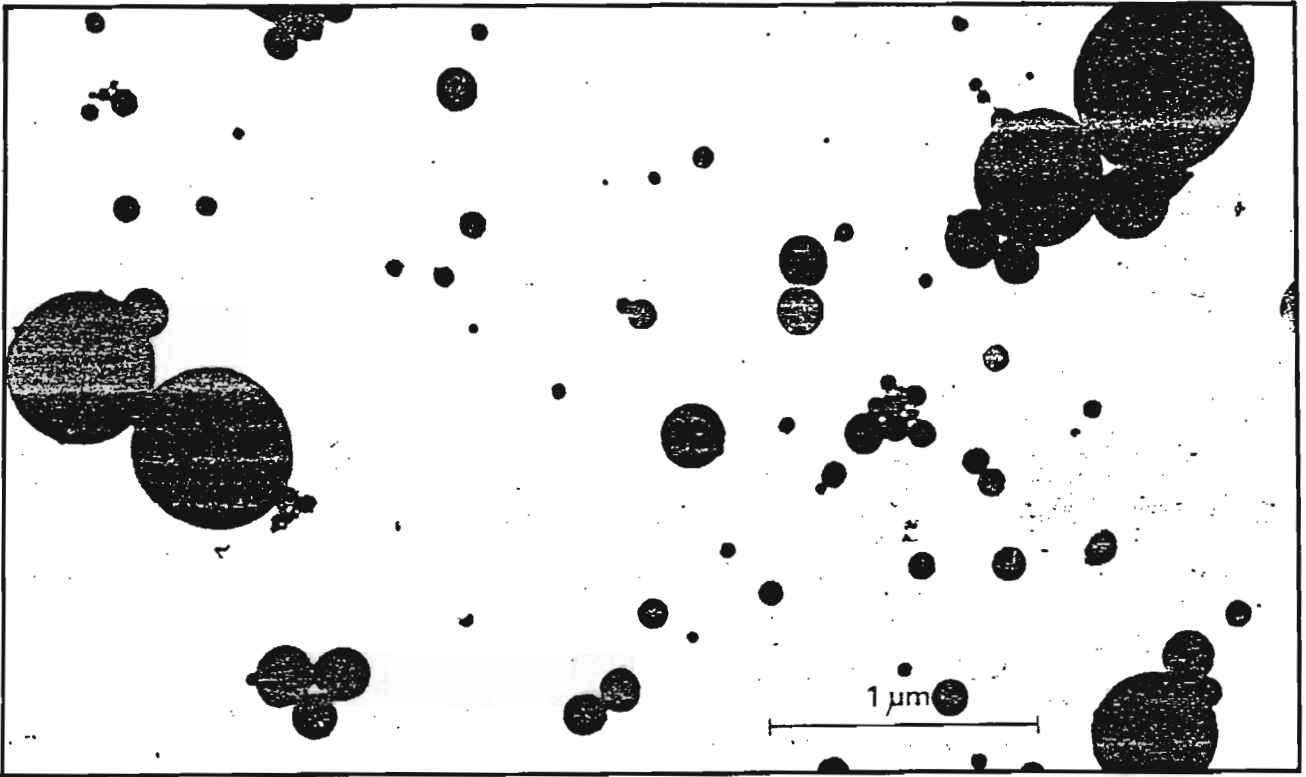


Figure 1: Particules de caoutchouc obtenues à partir d'un latex de jeune arbre. D'après Gomez.

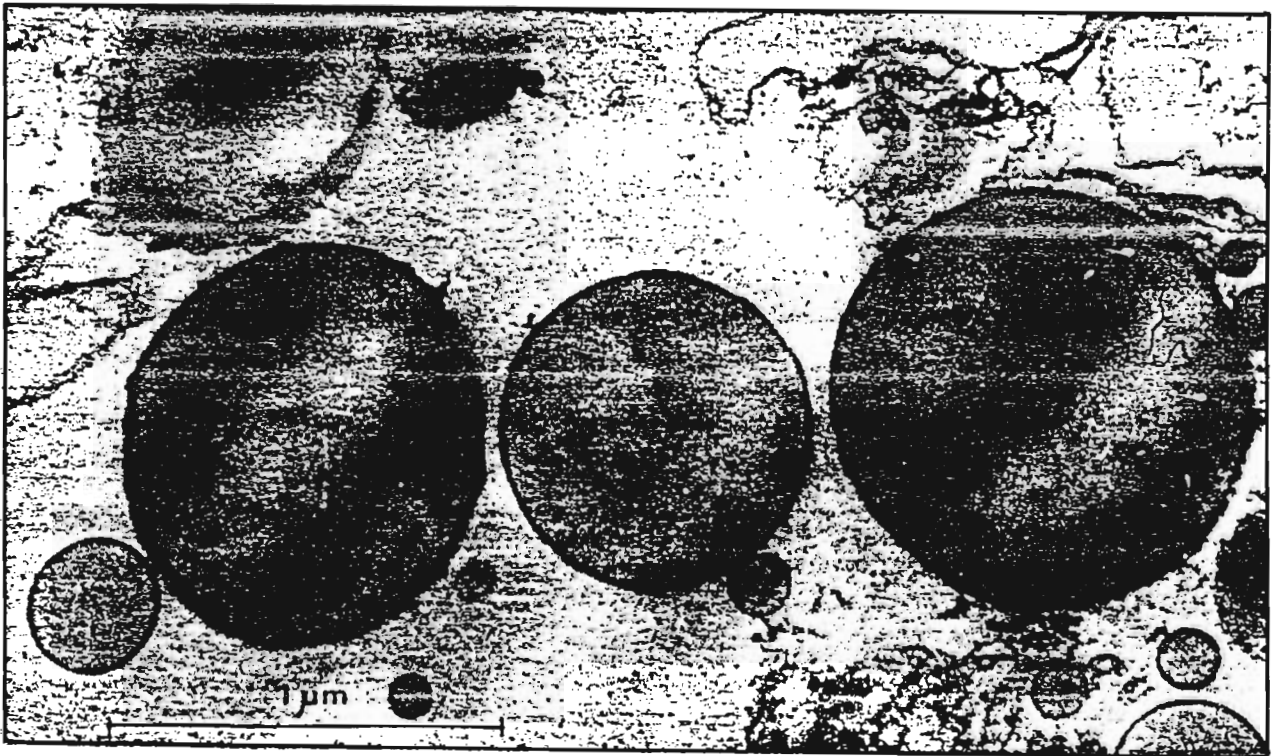


Figure 2: Particules de caoutchouc entourées par leurs membranes et en suspension dans le latex. D'après Gomez; Cf. Andrews et Dickenson.

le squelette déformable pourrait se présenter après coagulation et laminage. Cependant aucune observation n'est venue pour l'instant valider un choix pour l'une des configurations présentées ci-après.

La dispersion des particules de caoutchouc dans le latex est assurée par un état de répulsion dû aux charges des particules. Cette stabilité du latex est rompue par l'addition d'une quantité d'acide acétique qui a pour effet d'abaisser le pH des particules du latex. Cette opération permet de supprimer les forces de répulsion électrostatique entre les particules et entraîne une prise en masse de celles-ci: c'est la coagulation. Cette phase est suivie d'une maturation du coagulum qui peut varier suivant les cas de 12 à 24 heures. L'ultime opération avant le séchage consiste en un laminage et un lavage qui a pour but d'extraire mécaniquement le sérum du coagulum et d'éliminer une partie des substances ou impuretés qu'il contient.

Lorsque la coagulation s'effectue, les membranes constituant les enveloppes des particules de caoutchouc se déchirent sous l'effet des forces d'attraction électrostatique (prise en masse) et libèrent les molécules d'hydrocarbure. Ces chaînes de molécules constituent par la suite le réseau macromoléculaire que nous désignerons pour simplifier comme étant le squelette déformable. Si l'on considère que durant la coagulation le système (squelette+sérum) reste chimiquement inerte c'est à dire qu'aucunes réactions chimiques ne viennent modifier la composition initiale du sérum et des particules de caoutchouc, on devra retrouver un sérum de composition identique. Cependant un constituant supplémentaire apparaît lors de la coagulation (acide acétique) et certains autres peuvent disparaître pendant le laminage et surtout le lavage du coagulum. Ainsi, la composition du sérum peut se trouver modifiée et ne représenter qu'une partie de sa composition initiale. Pour tenter d'établir une représentation schématique de la structure, on considérera que la majeure partie des substances présentes à l'état initial dans le sérum sont conservées.

Une première hypothèse consiste à considérer que le coagulum est constitué d'un squelette déformable (réseau macromoléculaire) dans lequel, le sérum occupe la totalité de l'espace interstitiel (milieu saturé). Ce sérum est composé d'un ensemble de constituants dont les principaux sont les protéines, les inositols, l'acide acétique, l'ammoniaque* et des ions positifs et négatifs. Des parties de la membrane des particules de caoutchouc déchirée lors de la coagulation et le laminage se retrouveraient soit en solution dans le sérum, soit liées au squelette déformable. Il est à noter que sur cette membrane est adsorbée des protéines, lipides, etc..., possédant une partie hydrophile susceptible de jouer un rôle dans l'adsorption de l'eau. Le squelette déformable étant quant à lui fortement hydrophobe.

* l'ammoniaque est ^{un} additif nécessaire pour stocker le latex

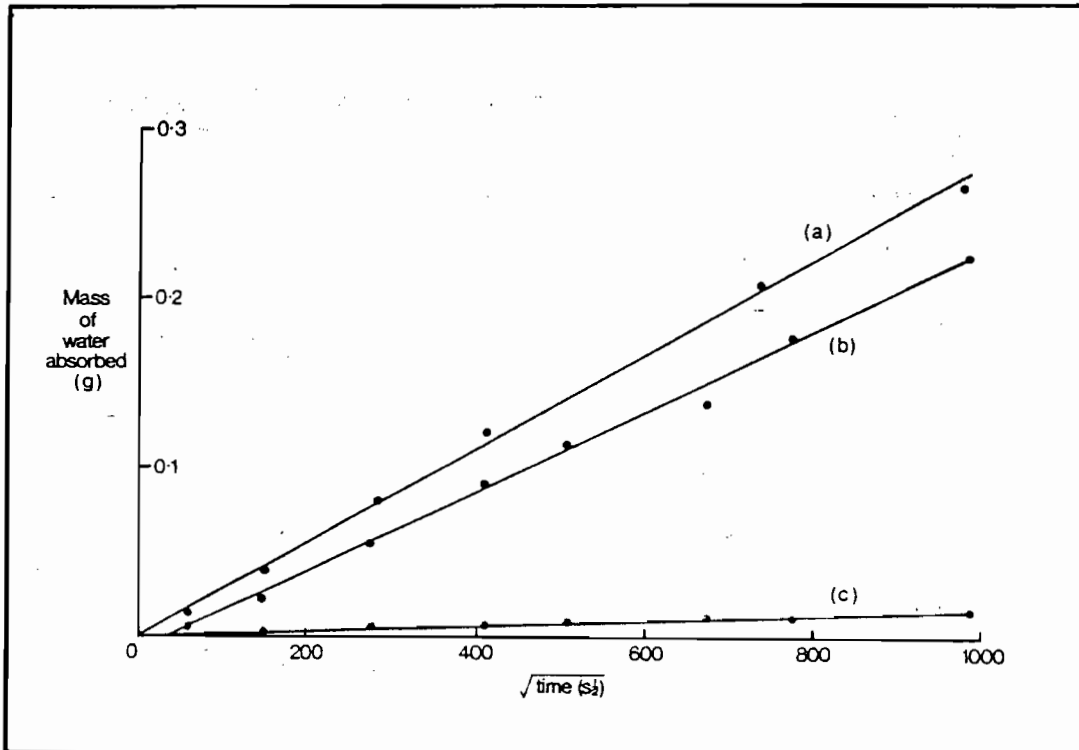


Figure 3: Absorption de l'eau par : (a) un caoutchouc naturel; (b) un caoutchouc modèle et (c) un polyisoprène. D'après Southern et Thomas (1980).

- a) Caoutchouc naturel contenant un pourcentage d'impuretés inconnues.
- b) Caoutchouc modèle réalisé à partir de l'addition de 0,1% de chlorure de sodium avec un caoutchouc ne contenant pas de substances hydrophiles.
- c) Caoutchouc purifié.

On présente un deuxième schéma conceptuel inspiré de travaux effectués dans le domaine de l'absorption des liquides par les élastomères (Southern et Thomas, 1980; Briggs et al, 1962). En théorie, on considère qu'il se forme durant l'absorption des gouttelettes autour de substances hydrophiles dispersées dans le caoutchouc. Ces gouttelettes en se formant élargissent la cavité constituée par le squelette déformable; celui-ci se déforme et atteint un état d'équilibre qui met en jeu la pression osmotique créée par les gouttelettes (eau+solutés) et la pression exercée par le caoutchouc sur la surface de ces gouttelettes. Le rôle joué par les substances hydrophiles durant l'absorption est donc important et peut modifier la capacité d'un caoutchouc à absorber un liquide (Figure 3). Dans le cas de la désorption l'addition de substances au coagulum peut influencer la vitesse de séchage (Philpott et Walker, 1955). Cette représentation de la structure du milieu pourrait être transposable à la désorption. Le coagulum serait composé du squelette déformable et du sérum, de composition identique à l'approche faite précédemment. La seule différence résiderait dans le fait que l'eau se constituerait sous forme de gouttelettes de quelques microns de diamètres (Briggs et al., 1962) autour des substances dissoutes (protéines, sucres,...). La phase caoutchouc constituerait en grande partie l'enveloppe de ces gouttelettes, ainsi qu'une partie du réseau macromoléculaire situé entre ces gouttelettes.

3. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT DES SOLUTIONS.

Les équations thermodynamique que nous allons utiliser , s'appliquent à une grande partie des solutions, cependant il est nécessaire dans un premier temps de préciser le terme de solution. En effet, la distinction entre solvant et soluté est parfois difficile à faire et une ambiguïté peut apparaître dans le cas où il n'y a pas de raison de considérer comme solvant un constituant plutôt qu'un autre. Dans cette étude, la distinction entre solvant et soluté s'impose, le constituant dit solvant étant le plus abondant. Nous considérerons par la suite, que le caoutchouc naturel est constitué après conditionnement (coagulation et laminage), d'une structure "poreuse" déformable dans laquelle les vides sont occupés entièrement par le sérum. Ce sérum constitue la solution, où l'eau pure est le solvant et les différentes substances présentes dans le sérum les solutés (Cf.§2).

3.1 Potentiels chimiques des constituants d'une solution.

3.1.1 Solution idéale.

Pour établir les propriétés d'équilibre d'un système on exprime les potentiels chimiques des constituants en fonction de la pression, de la température et de la composition des phases. Dans le cas des gaz parfaits, la loi de variation du potentiel chimique avec la composition est donnée par:

$$d\mathcal{M}_i = RT d\text{Log } x_i \quad (1)$$

Soit, après intégration:

$$\mathcal{M}_i = \mathcal{M}_i^{\circ}(T,P) + RT \text{Log } x_i \quad (2)$$

\mathcal{M}_i° étant une fonction de T et P, mais non de x_i, x_j, \dots

R: constante des gaz parfaits

x_i : fraction molaire du constituant i

On convient d'appeler solution idéale, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à (2). Pour les corps condensés et dans le cas où les constituants participent à l'état gazeux, la variation des potentiels chimiques avec la pression est négligeable. \mathcal{M}_i° , est le potentiel chimique du solvant pur (ne dépend que de la nature du solvant); alors que dans le cas des solutés, \mathcal{M}_i° dépend à la fois de la nature du solvant et de celle des solutés.

Pour une solution idéale, deux cas sont à considérer:

1) Les solutions dites parfaites qui se comportent de façon idéale sur tout le domaine des concentrations. Dans ce cas \mathcal{M}_i° n'est autre que le potentiel

chimique du constituant λ à l'état pur.

2) Le cas le plus général, des solutions dites diluées qui deviennent idéales à haute dilution. Pour des solutions non-électrolytes, la loi reste applicable, si la fraction molaire des solutés ne dépassent pas 1 pour 1000.

Cette loi n'est plus vérifiée pour des solutions d'électrolytes dans l'eau ou si la concentration des solutés n'est plus assez faible.

3.1.2 Solution réelle.

La relation établie précédemment n'est applicable que dans le cas de solutions se comportant pratiquement de façon idéale. Une méthode proposée par G.N.Lewis, similaire à l'approche effectuée dans les gaz, permet de généraliser et de préciser la grandeur des écarts par rapport aux lois des solutions idéales.

Dans le cas des mélanges de gaz parfaits, à température constante, le potentiel chimique d'un constituant varie avec sa pression partielle; il vient:

$$d \mu_{\lambda} = RT d \log P_{\lambda} \quad (3)$$

Dans le cas des gaz réels, Lewis introduit la notion de fugacité qu'il définit par la relation:

$$d \mu_{\lambda} = RT d \log f_{\lambda} \quad (4)$$

De manière analogue au raisonnement précédent et conformément à la relation (1), Lewis introduit dans le cas des solutions non idéales, la notion d'activité, qu'il définit par la relation:

$$d \mu_{\lambda} = RT d \log a_{\lambda} \quad (5)$$

On définit ainsi le coefficient d'activité γ_{λ} comme le rapport de l'activité à la concentration exprimée en fraction molaire:

$$\gamma_{\lambda} = \frac{a_{\lambda}}{x_{\lambda}} \quad (6)$$

On obtient après intégration de (5):

$$\mu_{\lambda} = \mu_{\lambda}^0(T,P) + RT \log x_{\lambda} + RT \log \gamma_{\lambda} \quad (7)$$

Le terme $RT \text{ Log } \delta_{\lambda}$ de la relation (7) exprime la déviation du potentiel chimique par rapport à la loi établie pour des solutions idéales (2). Pour des solutions idéales, le coefficient δ_{λ} est constant et ceci quelque soit les constituants de la solution; il est pris en général égal à l'unité.

3.2 Pression de vapeur des solutions.

Soit un mélange liquide à plusieurs constituants présents à la fois dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, la condition d'équilibre permet d'écrire que tout constituant à la même potentiel chimique dans les deux phases. Il vient:

$$\mu_{\lambda}^L = \mu_{\lambda}^G \quad (8)$$

avec:

$$\mu_{\lambda}^L = \mu_{\lambda}^{oL}(T,P) + RT \text{ Log } a_{\lambda} \quad (9)$$

$$\mu_{\lambda}^G = \mu_{\lambda}^{oG}(T) + RT \text{ Log } f_{\lambda} \quad (10)$$

où a_{λ} est l'activité du constituant λ dans la phase liquide et f_{λ} sa fugacité dans la phase gazeuse.

En première approximation μ_{λ}^{oL} et μ_{λ}^{oG} ne dépendent pratiquement que de la température T.

En identifiant (9) et (10), on trouve:

$$\text{Log } \frac{f_{\lambda}}{a_{\lambda}} = \frac{\mu_{\lambda}^{oL} - \mu_{\lambda}^{oG}}{RT} \quad (11)$$

Pour une température donnée, le terme de droite de la relation (11) est constant, ceci implique qu'il y a proportionnalité entre l'activité du constituant dans la solution et sa fugacité dans la phase gazeuse. Il vient:

$$\frac{f_{\lambda}}{a_{\lambda}} = K_{\lambda} \quad (12)$$

K_{λ} est une constante qui dépend de la nature du constituant λ et de la température.

Dans le cas où on assimile le système gazeux à un gaz parfait, la fugacité du constituant λ est égale à sa pression partielle P_{λ} , et l'on peut écrire:

$$P_{\lambda} = K_{\lambda} a_{\lambda} \quad (13)$$

3.2.1 Solution idéale.

Dans le cas d'une solution idéale, l'activité du constituant λ est proportionnelle à sa fraction molaire. La relation (6) s'écrit:

$$a_{\lambda} = x_{\lambda} \quad (14)$$

La relation (13) doit être vérifiée pour des valeurs x_{λ} proche de l'unité, et K_{λ} est dans ce cas égal à la pression de vapeur P_{λ}° du constituant λ pur à une température donnée. Il vient:

$$P_{\lambda} = P_{\lambda}^{\circ} x_{\lambda} \quad (15)$$

Cette relation décrit une propriété des solutions idéales et correspond à la loi tonométrique de Raoult (1886) selon laquelle: " La tension de vapeur d'un corps au-dessus de sa solution est inférieure à la pression de vapeur du liquide pur et est proportionnelle à la fraction molaire".

Dans le cas où l'on suppose que le constituant λ est le solvant d'une solution diluée idéale et que les solutés sont non volatils ou bien ont une tension de vapeur négligeable, la relation (15) s'écrit:

$$P_o = P_o^{\circ} x_o \quad (16)$$

P_o est appelé tension de vapeur du solvant ou encore, tension de vapeur de la solution.

Si l'on pose:

$$x_o = 1 - \sum x_s \quad (17)$$

avec x_s : fraction molaire des solutés

Il vient:

$$P_o = P_o^{\circ} (1 - \sum x_s) \quad (18)$$

$$\frac{\Delta P_o}{P_o^{\circ}} = \sum x_s \quad (19)$$

avec: $\Delta P_o = P_o^{\circ} - P_o$

Ainsi la présence de solutés provoque un abaissement relatif de la pression de vapeur du solvant qui ne dépend que de la fraction molaire totale des solutés.

3.2.2 Solution réelle.

Pour une solution réelle, la pression partielle de vapeur d'un constituant n'est plus proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide, mais à son activité. Compte tenu des relations (6) et (13), on peut écrire:

$$P_i = K_i x_i \gamma_i \quad (20)$$

Pour une solution non-électrolytique à deux constituants, si le coefficient d'activité du constituant i est pris égal à 1 quand il est pur ($x_i=1$), la constante K_i n'est autre que la pression P_i° , pression de vapeur du constituant i à la même température:

$$P_i = P_i^{\circ} x_i \gamma_i \quad (21)$$

Dolezalek (1908), Hildebrand (1933) ont élaboré diverses théories concernant l'étude des solutions réelles, nous citerons pour exemple les travaux de Van Laar (1908) repris par Carlson et Colburn (1950), qui dans le cas de solution réelle, binaire et non-électrolytique écrivent les coefficients d'activité sous la forme:

$$\text{Log } \gamma_1 = \frac{A_1}{\left(1 + \frac{A_1 x_1}{A_2 x_2}\right)^2} \quad \text{Log } \gamma_2 = \frac{A_2}{\left(1 + \frac{A_2 x_2}{A_1 x_1}\right)^2} \quad (22)$$

Les coefficients de Van Laar A_1 et A_2 étant des fonctions de la température et à un degré beaucoup moindre de la pression.

Une approche semblable, permet d'établir des relations de la forme:

$$\begin{aligned} \text{Log } \gamma_1 &= A_1 x_2 + \frac{B_1 x_2^2}{2} + \frac{C_1 x_2^3}{3} + \frac{D_1 x_2^4}{4} \\ \text{Log } \gamma_2 &= A_2 x_1 + \frac{B_2 x_1^2}{2} + \frac{C_2 x_1^3}{3} + \frac{D_2 x_1^4}{4} \end{aligned} \quad (23)$$

Il est à noter que les différents coefficients A_i, B_i, C_i, D_i ne sont pas indépendants et doivent satisfaire à la relation de Gibbs-Duhem:

$$\sum x_i d\text{Log } \gamma_i = 0. \quad (24)$$

3.3 Pression Osmotique.

Si une membrane semi-perméable sépare une solution et un solvant, une diffusion à travers elle du solvant mais non du soluté va s'établir. Cette tendance persistante d'une solution à se diluer est appelée: Osmose; et la pression hydrostatique équilibrant la diffusion est la pression osmotique.

3.3.1 Solution réelle.

Soit une solution séparé par une membrane d'un solvant pur, la condition d'équilibre s'écrit:

$$\mu_o = \mu_o' \quad (25)$$

On appelle μ_o le potentiel chimique du solvant pur à la température T sous la pression P et μ_o' le potentiel chimique du même solvant pur à la même température sous la pression P', la relation (25) s'écrit:

$$\mu_o^o + RT \text{Log} x_o \gamma_o = \mu_o^{o'} \quad (26)$$

L'influence de la pression sur le potentiel chimique se traduit par la relation:

$$\mu_o^o = \mu_o^{o'} + \int_{P'}^P V_o dP \quad (27)$$

V_o : Volume molaire du solvant pur.

Si la pression P' du solvant pur est maintenue constante alors que l'on fait varier la concentration et donc la pression P de la solution, la pression osmotique π s'écrit:

$$\pi = P - P' \quad (28)$$

$$\text{donc: } d\pi = dP \quad (29)$$

La relation (27) devient:

$$\mu_o^o = \mu_o^{o'} + \int_0^\pi V_o d\pi \quad (30)$$

En combinant (26) et (30), on obtient:

$$\int_0^\pi V_o d\pi + RT \text{Log} x_o \gamma_o = 0 \quad (31)$$

Si la variation du volume molaire du solvant V_o avec la pression est négligeable; il vient après intégration de (31):

$$\pi = - \frac{RT}{V_0} \text{Log } x_0 \gamma_0 \quad (32)$$

γ_0 : Coefficient d'activité du solvant dans la solution sous la pression P.

3.3.2 Solution idéale.

Pour une solution idéale la relation (32) devient:

$$\pi = - \frac{RT}{V_0} \text{Log } x_0 \quad (33)$$

ou:

$$\pi = - \frac{RT}{V_0} \text{Log } (1 - \sum x_s) \quad (34)$$

Pour une solution binaire:

$$\pi = \frac{RT}{V_0} \text{Log } (1 - x_s) \quad (35)$$

et suffisamment diluée:

$$\pi = \frac{RT}{V_0} x_s \quad (36)$$

Soit n_0 et n_s le nombre de moles de solvant et de soluté contenu dans la solution diluée, on écrit:

$$x_s = \frac{n_s}{n_0 + n_s} \approx \frac{n_s}{n_0} \quad (37)$$

La relation (36) devient:

$$\pi n_0 V_0 = RT n_s \quad (38)$$

Soit $V = V_0 n_0$ (39)

V: Volume du solvant contenant n_s moles de solutés

En assimilant V au volume de la solution contenant n_s moles de solutés, la relation (38) s'écrit alors:

$$\pi V = RT n_s \quad (40)$$

La relation (40) est connue sous le nom de loi de Van't Hoff et est parfois utilisée pour déterminer les poids moléculaires des solutés.

3.4 Cryométrie.

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que la présence d'un soluté dans un solvant modifie un certain nombre des propriétés physiques du solvant. En particulier, la dissolution d'un soluté dans un solvant entraîne une élévation du point d'ébullition et un abaissement du point de congélation de la solution. Nous insisterons plus particulièrement sur cette dernière propriété en vue d'une application à la congélation d'un échantillon hydraté de caoutchouc naturel.

3.4.1 Cas d'une solution réelle libre.

Dans le cas d'une solution libre, la loi de variation de la température de congélation du solvant avec la composition du sérum s'écrit:

$$\frac{\partial \text{Log } x_o \gamma_o}{\partial T} = \frac{L_o}{RT^2} \quad (41)$$

L_o : Chaleur latente de congélation du solvant pur.

Par intégration, il vient:

$$\text{Log } x_o \gamma_o = \int_{T_o}^T \frac{L_o}{RT^2} dT \quad (42)$$

T_o : Température de congélation du solvant pur.

T : Température de congélation de la solution.

Avec L_o constante:

$$\text{Log } x_o \gamma_o = \frac{L_o}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \quad (43)$$

Soit Θ_1 l'abaissement de la température de congélation du solvant:

$$\Theta_1 = T_o - T \quad (44)$$

La relation (43) devient:

$$\Theta_1 = - \frac{RT_o}{L_o} \text{Log } x_o \gamma_o \quad (45)$$

Si $T_o - T \ll T$, alors:

$$\Theta_1 = - \frac{RT_o^2}{L_o} \text{Log } x_o \gamma_o \quad (46)$$

Bejrrum (1923) introduit le coefficient osmotique Ψ du solvant, comme étant le rapport entre la pression osmotique d'une solution réelle et la pression osmotique d'une solution idéale diluée hypothétique de même composition que la solution étudiée, nous avons:

$$\Psi = \frac{\pi}{\pi_{id}} \quad (47)$$

Il pose:

$$\text{Log} \frac{P_0}{P_0^0} = -\Psi \sum_S r_S \quad (48)$$

r_S : Rapport molaire qui s'exprime en moles de solutés par mole de solvant

$$r_S = \frac{n_S}{n_0} \quad \text{avec } S = 1, 2, \dots, k.$$

Conformément à (21), la relation (48) s'écrit sous la forme:

$$\Psi \sum_S r_S = -\text{Log } x_0 \gamma_0 \quad (49)$$

La relation (46) devient:

$$\Theta_1 = \frac{RT_0^2 M_0}{L_0} \Psi \sum_S r_S \quad (50)$$

ou encore:

$$\Theta_1 = \frac{RT_0^2 M_0}{L_0} \Psi \sum_S m_S \quad (51)$$

$m_S = \frac{r_S}{M_0}$ est la molalité de la substance dissoute (M_0 est exprimée en kg/mole)

$\frac{RT_0^2 M_0}{L_0}$ est appelée constante cryoscopique et est égale dans le cas de l'eau à 1,86 deg.kg/mole.

Pour une molalité grande: $\Psi^{-1} = Am_S + Bm_S^2 + \dots$

Pour une molalité intermédiaire et très faible: $\Psi^{-1} = Am_S$

3.4.2 Cas d'une solution idéale libre.

Pour une solution idéale binaire suffisamment diluée, il vient:

$$\frac{\Theta_1}{m_S} = M_0 \frac{RT_0^2}{L_0} \quad (52)$$

Cette relation donnée par Van't Hoff est désignée sous le nom de

loi de Raoult et est souvent utilisée pour déterminer à partir de la mesure de l'abaissement du point de congélation, la masse molaire d'un soluté présent dans une solution diluée.

3.4.3 Cas d'une solution libre électrolytique.

Les relations utilisées dans le cas des solutions de non-électrolytes sont applicables aux solutions d'électrolytes moyennant de remplacer le rapport molaire r_3 par le rapport molaire ionique r_{λ} . On décrit ainsi, la composition des solutions électrolytes en termes d'ions et non en termes de molécules non dissociées (Guggenheim, p.330).

La relation (48) s'écrit:

$$\text{Log} \frac{p_0}{p_0^*} = -\gamma \sum_{\lambda} r_{\lambda} \quad (53)$$

La relation (51) devient:

$$\Theta_1 = \frac{RT_0^2 M_0}{L_0} \gamma \sum_{\lambda} m_{\lambda} \quad (54)$$

m_{λ} : Molalité ionique de l'espèce λ .

Les relations (53) et (54) sont applicables aussi bien à des éléments électrolytes qu'à des éléments non électrolytes, ces derniers ne représentant qu'une espèce d'ion particulier non chargé. Il est à noter qu'une solution d'électrolytes ne peut-être considérée, même aux plus hautes dilutions comme une solution idéale diluée.

Dans le cas d'une solution d'électrolytes diluée, le coefficient osmotique γ est proportionnel à la molalité:

$$\gamma = A (1 - m_3^t) \quad (55)$$

Avec $t \simeq 1/2$ (Debye et Huckel, 1923)

A est une fonction du type de solvant, de la température, du nombre et de la charge des ions présents dans la solution.

Dans le cas de solutions moins diluées, on se ramène à des lois applicables aux grandes dilutions dans lesquelles on introduit des paramètres empiriques (Guggenheim, p.332).

3.4.4 Cas d'une solution dans un milieu poreux.

Dans le cas d'un milieu poreux saturé par une solution, l'abaissement

de la température du point de congélation Θ peut se décomposer en une somme de températures liées chacune à un phénomène particulier intervenant lors de la congélation de la solution dans le milieu poreux. On écrit:

$$\Theta = \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 \quad (56)$$

Avec Θ : Température de congélation globale.

Θ_1 : " " de la solution libre.
 Θ_2 : " " de la solution dans le milieu poreux.
 Θ_3 : " " de la solution adsorbée.

Le terme Θ_1 est donnée par la relation (54):

$$\Theta_1 = \frac{RT_0^2 M_0}{L_0} \varphi \sum_{\lambda} m_{\lambda} \quad (57)$$

Le terme Θ_2 est donné par une relation déduite de la relation de Kelvin:

$$\Theta_2 = \frac{\alpha}{r} \quad (58)$$

r : Rayon moyen du pore (capillaire cylindrique)

α : Paramètre fonction de la tension superficielle solution/glace et de la chaleur latente de changement de phase.

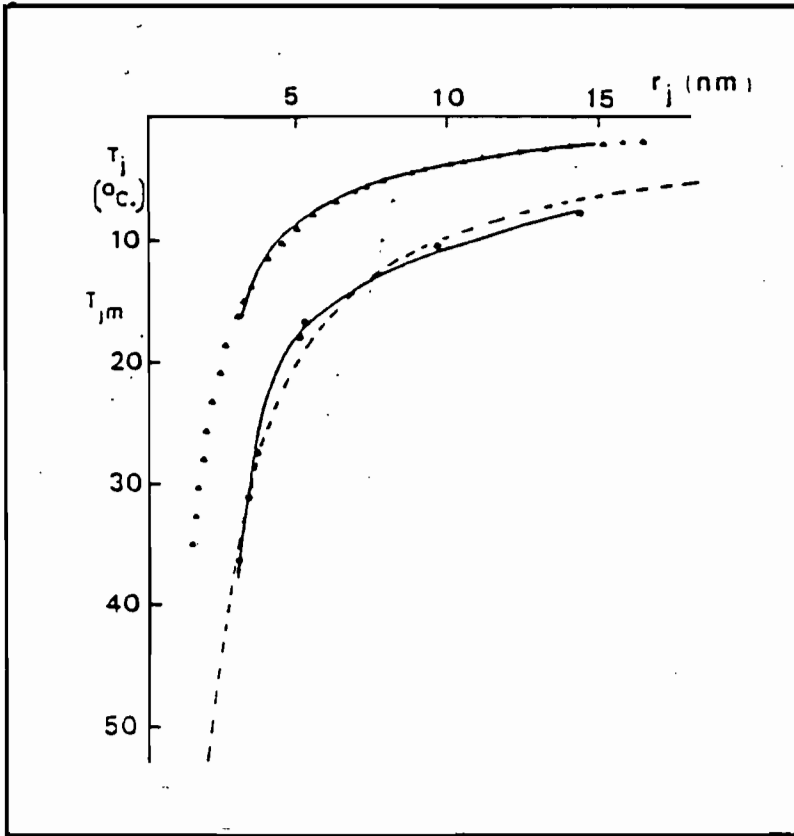
Brun et al. (1973) ont établi des relations empiriques entre le température de congélation et la taille des pores dans le cas d'alumines compactées. On présente figure 4 une comparaison de ces résultats à ceux obtenus par Homshaw et Chaussidon (1978) pour des milieux poreux semblables. La relation obtenue s'écrit:

$$\Theta_2 = \frac{100}{r} \quad (59)$$

Avec r en nm.

Dans des matériaux poreux et particulièrement dans des milieux hygroscopiques le pourcentage d'eau adsorbée peut-être important. Cette eau est un mauvais agent de nucléation (formation du premier cristal de glace) et peut se trouver dans un état métastable (surfusion). Il est difficile de relier à la température Θ_3 des paramètres qui caractérisent cette eau adsorbée, en effet on se situe dans un domaine où les liaisons s'effectuent par des forces de Van der Waals et où l'approche par la thermodynamique classique est difficilement réalisable.

Nous n'avons cité ici que les principaux paramètres intervenant dans



T_j et $T_{j,m}$ en fonction du rayon r_j (nm).

Les résultats expérimentaux de BRUN et al. (1973) (p.977 fig.5) sont figurés par courbes continues :

● / congélation, / fusion.

--- équation 1-9 (congélation) (Homshaw)
 ▲▲ équation 1-10 (fusion)

1-9: $r_j = 100/T_j$ (congélation)

1-10: $r_j = \frac{52.1}{T_{j,m} + 1.2(1 - \exp(-T_{j,m}))}$ (fusion)

Figure 4: Relations entre les températures de congélation et de fusion pour différents rayons de pores. D'après Brun et al.(1973) et Homshaw et Chaussidon (1978).

l'évaluation de la température de congélation d'une solution dans un milieu poreux; on renvoie pour plus de précisions aux travaux d'Homshaw (1980) qui traite le problème d'une façon plus détaillé.

4. ETUDE EXPERIMENTALE.

4.1 But de l'expérience.

Le but de l'expérience est d'analyser à l'aide de trois méthodes complémentaires les différentes périodes de séchage d'un échantillon de caoutchouc naturel. Les trois méthodes utilisées débouchent sur:

- Une étude de la cinétique de séchage
- Une étude des variations en fonction du temps de la différence de température de l'air asséchant et de l'échantillon.
- Une étude des variations de l'abaissement de la température du point de congélation du sérum contenu dans l'échantillon.

Nous insisterons plus particulièrement sur la dernière méthode, les deux premières étant plus habituellement utilisées. Celles-ci serviront d'éléments de comparaison pour valider les résultats obtenus par la méthode cryométrique.

4.2 Préparation des échantillons.

Le latex utilisé pour ces expériences a été préservé à l'ammoniaque et expédié de Côte d'Ivoire. Avant d'entreprendre une opération de coagulation, il est nécessaire de déterminer la teneur en caoutchouc sec du latex (DRC, norme NFT 42-004). La valeur moyenne du DRC (36,8%) est obtenue à partir d'une série de mesure effectuée sur plusieurs essais. Une fois le DRC connu, le latex est dilué avec de l'eau pure afin d'obtenir un DRC de 15%. Cette valeur sera considérée comme une valeur de référence pour toutes les expériences effectuées par la suite. Avant coagulation, on place au centre du latex un thermocouple maintenu par un système approprié; ceci afin d'éviter tout déplacement lors de manipulations ultérieures (coagulation, laminage). La coagulation s'effectue alors par addition d'une quantité d'acide acétique à un pH de référence de 4,8. Cette valeur est contrôlée à l'aide d'un pH mètre à électrode. Le coagulum ainsi obtenu nécessite un temps de maturation (\simeq 18h) durant lequel une prise en masse des particules de caoutchouc s'effectue. Ensuite le coagulum dont l'épaisseur moyenne est de 25mm est laminé et lavé pour obtenir une feuille d'épaisseur 10 mm. Dans cette feuille on prélève à l'aide d'un emporte-pièce un échantillon de diamètre 38 mm.

4.3 Dispositif expérimental.

4.3.1 Description du dispositif expérimental

L'enceinte de mesure constituée par un b cher de 2 litres est pla-

cée dans un bain thermostaté, régulé en température par une résistance thermique muni d'une pompe pour la circulation de l'eau. Un thermomètre vérifie en permanence la température du bain. Un couvercle isolant est placé sur la partie supérieure de l'enceinte pour éviter une évaporation trop importante de l'eau constituant le bain. Le béccher dans lequel est placée une solution de H_2SO_4 est fermé par un bouchon et maintenu immergé dans l'eau à l'aide d'une potence. La base du bouchon est située en permanence en dessous du niveau de l'eau du bain, ceci afin de minimiser les effets de condensation sur la surface du bouchon. L'échantillon est supporté par un panier relié à la base du bouchon par un crochet. Les températures du bain et de la solution sont maintenues à $50^\circ C$ avec une précision de $\pm 0,2^\circ C$. Le thermocouple placé à l'intérieur de l'échantillon mesure la température T_f , un autre thermocouple disposé à proximité de l'échantillon donne la température de l'air T_a au dessus de la solution de H_2SO_4 . Cette température est inférieure en moyenne de $1^\circ C$ par rapport à celle de la solution. Pour les mesures des températures de congélation, on utilise un groupe frigorifique qui maintient en permanence une température de $-28^\circ C$ (figure 5).

4.3.2 Régulation de la pression partielle de la vapeur d'eau.

Pour maintenir constante la pression partielle de vapeur d'eau dans une enceinte fermée, on utilise une solution aqueuse d'acide sulfurique. Cette méthode a pour principal avantage d'accéder à une mesure précise des valeurs des pressions d'équilibre déterminées en fonction de la concentration ou de la densité de la solution (Voir Handbook Chemistry). On présente figure 6, les variations de l'humidité relative h_r ou a_w à $20^\circ C$ en fonction de la densité de la solution. Les valeurs de l'humidité relative sont recalées pour une température de la solution égale à $50^\circ C$.

4.4 Mesures des variables expérimentales.

4.4.1 Détermination de la teneur en eau de l'échantillon.

On définit la teneur en eau de l'échantillon à partir de la relation:

$$W = \frac{m - m_r}{m_r} \quad (60)$$

où: W est la teneur en eau.

m est la masse de l'échantillon à un instant t du séchage.

m_r est la masse anhydre de l'échantillon.

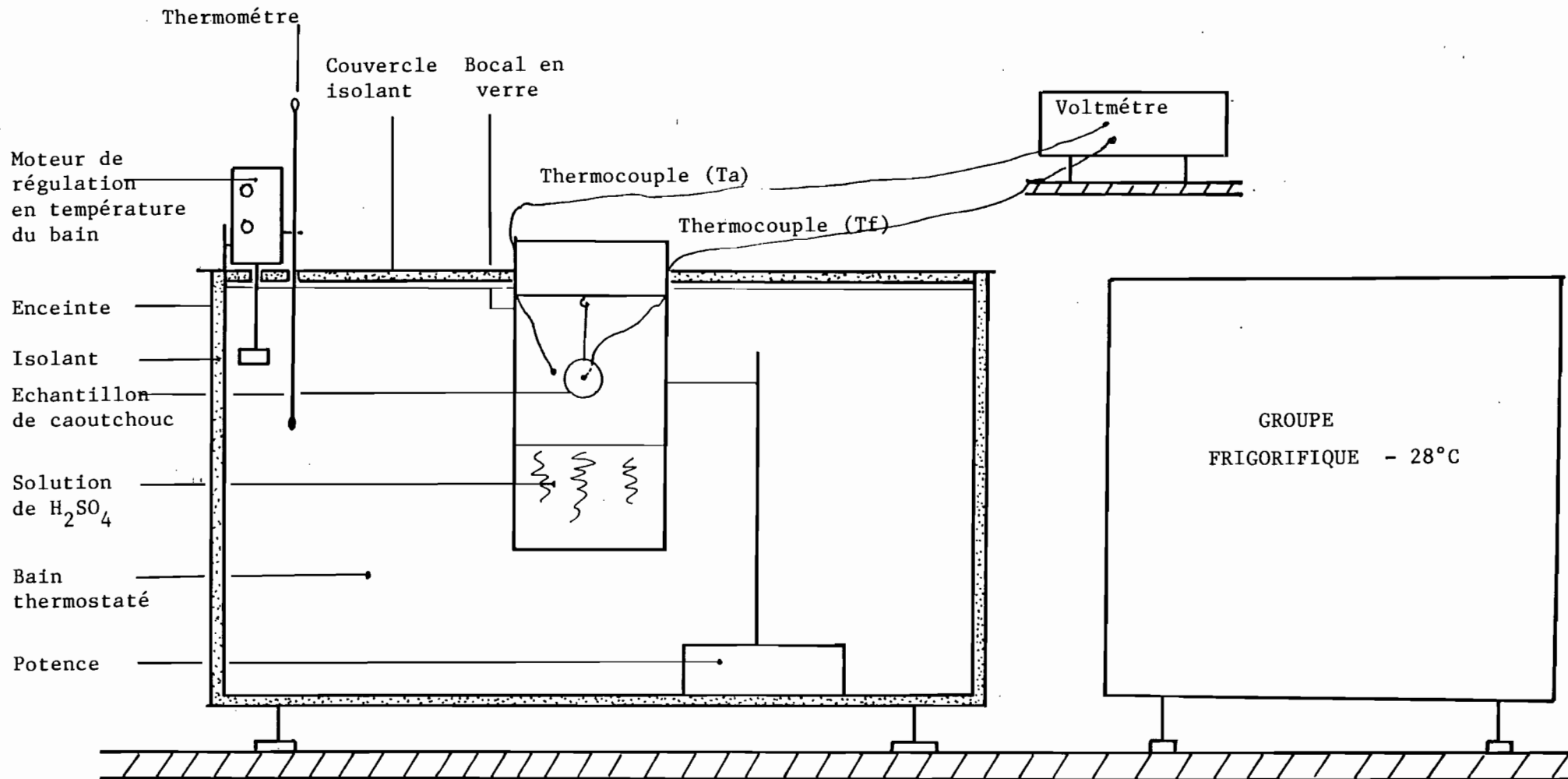


Figure 5: Schéma du dispositif expérimental de séchage et de congélation des échantillons de caoutchouc.

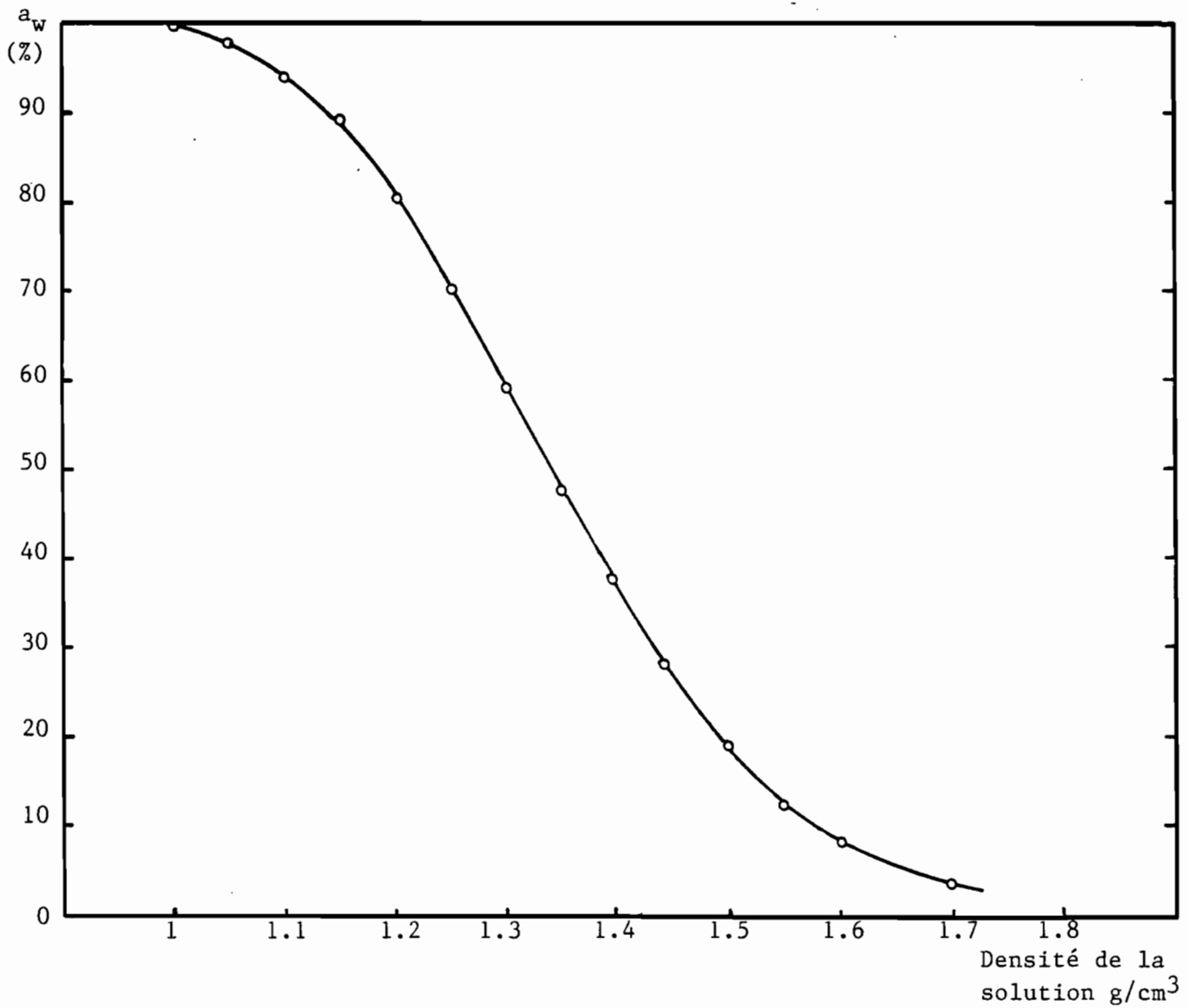


Figure 6: Variation de l'activité de l'eau a_w en fonction de la densité de la solution à 20°C.

La mesure de la masse de l'échantillon est effectuée à l'aide d'une balance au 1 mg, l'erreur sur la mesure de W est de l'ordre de 0,1% et peut atteindre 1% pour des valeurs proches de la masse d'équilibre.

4.4.2 Mesures des températures Tw et θ .

- Température du thermomètre humide.

Connaissant l'humidité relative de l'air h_r au-dessus de la solution de H_2SO_4 (Cf. 4.3.2) et la température de l'air T_a mesurée à proximité de l'échantillon, on détermine à l'aide d'un diagramme humide de l'air la température du thermomètre humide T_w .

- Mesure de l'abaissement de la température du point de congélation .

On a vu précédemment (Cf.3) que la présence d'une solution* contenue dans un milieu poreux présente lors d'une expérience de congélation un abaissement de la température du point de congélation. Cet abaissement $\theta = T_0 - T$ est défini par rapport à la température du point de congélation de l'eau libre pure ($T_0 = 273^\circ K$) et la température T mesurée durant un cycle de congélation à l'aide du thermocouple placé au centre de l'échantillon. Lorsque on refroidit une solution libre, une surfusion peut apparaître. Dans ce cas, on prend comme température de congélation la température d'équilibre obtenue à la remontée.

4.5 Mode opératoire d'une expérience.

Nous allons décrire un cycle complet de l'expérience qui nécessite trois opérations: Séchage-Pesée-Congélation.

Une fois laminé et lavé, l'échantillon est placé dans le bécher au-dessus de la solution asséchante de H_2SO_4 . L'échantillon se met progressivement en température pour atteindre ensuite une température constante. Dans cette première phase du séchage, les transferts de masse sont relativement rapides. Des relevés en températures T_a et T_f sont effectués chaque 5 minutes. Cette première opération dure environ 20 à 30 minutes, l'échantillon est alors prélevé et pesé. Il est ensuite placé dans le groupe frigorifique à $-28^\circ C$ pour mesurer la variation de la température de refroidissement T de l'échantillon en fonction du temps. Cette opération ne dépasse pas en moyenne une durée de 20 minutes. L'échantillon est pesé une deuxième fois, puis replacé dans le bécher où un second cycle de mesure peut recommencer. Il est à noter qu'une mise en température de l'échantillon est nécessaire

* On emploie ici le terme de solution au sens large, c'est à dire aussi bien idéale, réelle, électrolyte,....

entre chaque cycle de mesure car l'échantillon est transféré d'une source froide (groupe frigo) à une source chaude (enceinte). Cette phase de mise en température est courte (<30 minutes) et joue un rôle négligeable par rapport au temps total que nécessite le séchage de l'échantillon (plusieurs jours). Dans la deuxième période du séchage, la vitesse de séchage diminue nettement et les mesures entre les cycles sont plus espacées (de 6 à 18 heures). A la fin de l'expérience l'échantillon atteint sa masse d'équilibre, il est alors séché au-dessus d'une solution d'acide sulfurique concentrée imposant une humidité relative de l'air inférieure à 0,01%. La température de la solution est de 40°C, ceci afin d'éviter la perte de matière volatile autre que l'eau (Gale, 1959).

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

5.1 Cinétique de séchage. Variation de l'écart de température de l'air asséchant et de l'échantillon.

La théorie classique du séchage de nombreux produits biologiques ou non biologiques prévoit trois périodes, qui sont:

- Une période de mise en température du produit.
- Une période de séchage à vitesse constante (évaporation de surface de l'eau libre).
- Une période de ralentissement du séchage.

Dans le cas de feuilles de caoutchouc, certains auteurs (Piddeldsen, 1937; Gale, 1959) considèrent que le séchage s'effectue suivant deux périodes:

- La période à vitesse constante; la surface de l'échantillon est entièrement humide et la teneur en eau s'abaisse en moyenne de 40% à 10% sous l'effet combiné de la synérèse et de l'évaporation de surface.
- La période de séchage par diffusion, durant laquelle la teneur en eau diminue de 10% à 0,3%. Cette période du séchage correspond à environ 90% du temps total du séchage.

La détermination du point critique ($W \approx 10\%$) est sujette à une certaine incertitude car on se situe à la frontière de deux mécanismes de transferts de masse différents. Cette période intermédiaire est comprise entre 15% et 5% de teneur en eau (Gale, 1962). La valeur du point critique est fonction des conditions de préparation du latex. Les valeurs citées précédemment sont obtenues pour des conditions expérimentales similaires à celles utilisées dans l'industrie (coagulation, laminage,...). Pour notre étude ces conditions ne sont pas respectées, on peut donc s'attendre à des écarts de la valeur du point critique par rapport aux résultats donnés ci-dessus. On présente figure 7 la cinétique de séchage d'un échantillon de caoutchouc ainsi que la variation en fonction du temps de la différence entre les températures de l'air asséchant T_a et de l'échantillon T_f . On observe à partir des variations de la teneur en eau deux allures de séchage, la première comprise entre 80% et 33%, la seconde entre 33% et 2%; cette dernière valeur correspondant à la teneur en eau d'équilibre. L'équilibre est obtenu après 21 jours de séchage, la première période de séchage qui permet d'éliminer plus de la moitié de l'eau du produit se limitant à 12 heures. La variation $T_a - T_f$ en fonction du temps confirme l'existence des trois périodes décrites précédemment. La mise en température de l'échantillon est très rapide (30 minutes), puis elle se stabilise ($T_a - T_f \approx 9,8^\circ\text{C}$), pour augmenter jusqu'à atteindre une valeur proche de la température de l'air ($T_a - T_f \approx 0,3^\circ\text{C}$). Cette forte croissance de la température de l'échantillon est située entre 45% et 20% de

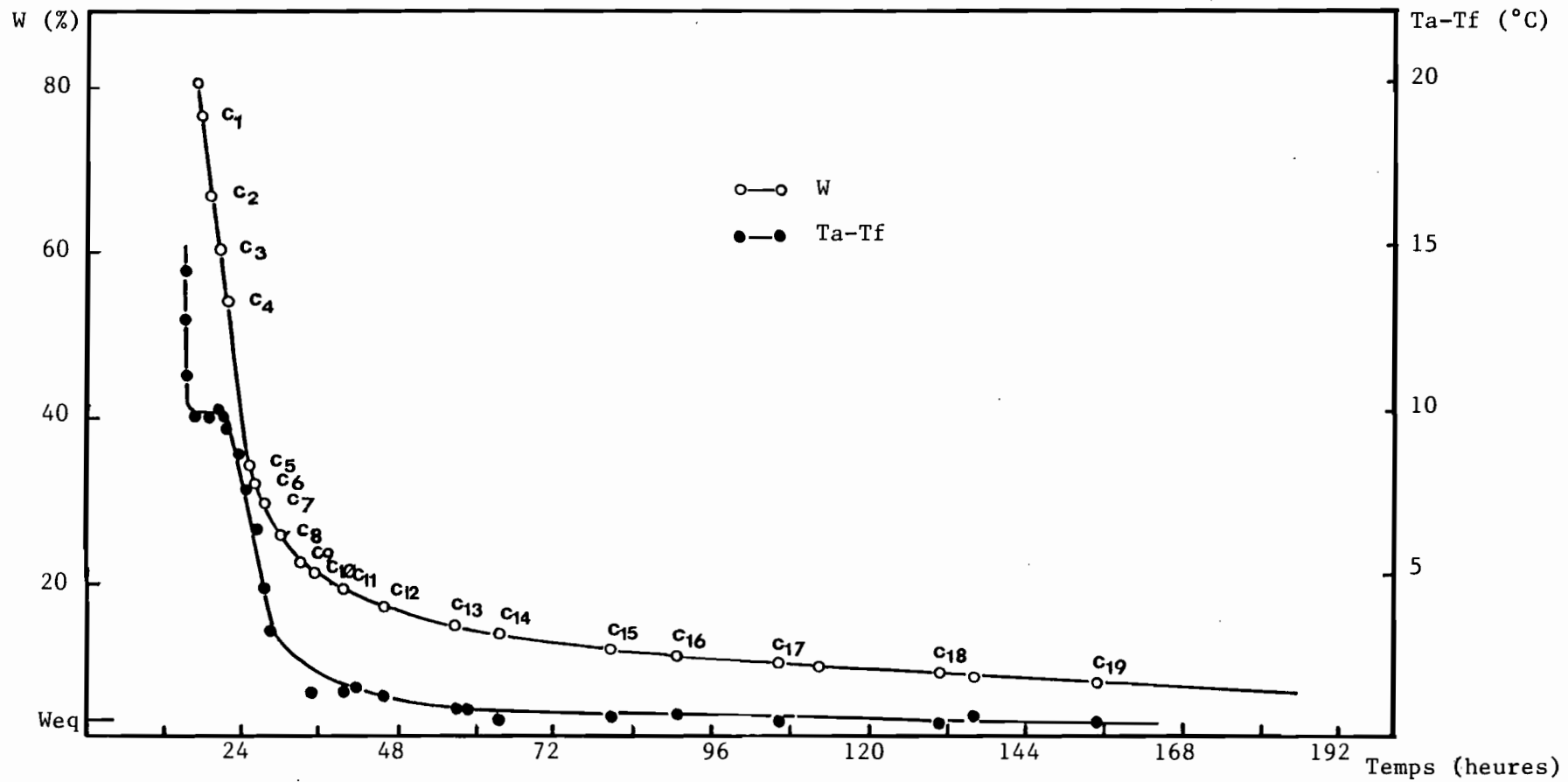


Figure 7 : Variations de la teneur en eau W de l'échantillon et de la différence de température de l'air asséchant et de l'échantillon en fonction du temps. La lettre indicée Ci permet d'identifier les différents instants où l'échantillon est prélevé pour la congélation.

teneur en eau. Durant la période de séchage à vitesse constante, la surface de l'échantillon est saturée en sérum, il s'établit un équilibre de transferts de chaleur et de masse à la surface du produit. A cet équilibre correspond une température de l'air humide T_w qui ne dépend que des caractéristiques T_a , a_w de l'air asséchant. Pour une température de l'air $T_a \approx 49^\circ\text{C}$ et une activité de l'eau $a_w \approx 47\%$; la valeur de T_w est d'environ 38°C . Compte-tenu des conditions expérimentales rendues difficiles par la succession de cycle de séchage et congélation, ce résultat est comparable à la valeur de T_f mesurée ($T_f \approx 38,7^\circ\text{C}$)

5.2 Mesure de l'abaissement de la température du point de congélation dans l'échantillon de caoutchouc.

Pour mesurer l'abaissement de la température du point de congélation on prélève l'échantillon à différents instants du séchage (Figure 8). La figure 8 présente les variations de la température de refroidissement de l'échantillon en fonction du temps. Le taux d'abaissement de la température de l'échantillon durant la phase de précongélation est d'environ 2°C par minutes. Au-delà de cette phase, deux familles de courbes sont observées. La première est constituée des courbes C_1 à C_4 qui sont caractérisées par des paliers en température marquant l'existence d'une congélation du sérum dans les pores de l'échantillon. La température de congélation pour les courbes C_1 à C_4 est en moyenne constante et égale à $4,2^\circ\text{C}$. La seconde famille (courbes C_5 à C_{19}) est caractérisée par des remontées en températures liées à un retard en congélation du fait de l'apparition d'une surfusion (Cf. 4.4.2). Cette remontée en température s'atténue progressivement du fait de la diminution de la teneur en eau de l'échantillon. Pour une teneur en eau inférieure à $6,9\%$, aucun signal caractéristique permettant de déceler le passage de l'état liquide à l'état solide du sérum n'est observé (C20).

La surfusion apparaît dans un intervalle de teneur en eau compris entre 53% et 33% , ces deux valeurs étant respectivement liées à la première période du séchage (évaporation en surface) et à la seconde période du séchage (diffusion) (Figure 7). Il semble donc que l'état de surfusion dans lequel se trouve le sérum à l'intérieur de l'échantillon marque la frontière entre deux mécanismes de transfert de masse différents. Cette transition pourrait être liée à une contraction de l'espace poral en surface de l'échantillon; phénomène fréquemment observé lors du séchage du caoutchouc naturel. A ce stade, les pores de l'échantillon adopteraient une forme dite en "bouteille d'encre" favorisant l'apparition de la surfusion (Homshaw, 1980).

5.3 Analyse des différentes phases de séchage à l'aide des trois méthodes expérimentales : Cinétique de séchage, Mesures de la différence de température $T_a - T_f$ et Cryométrie.

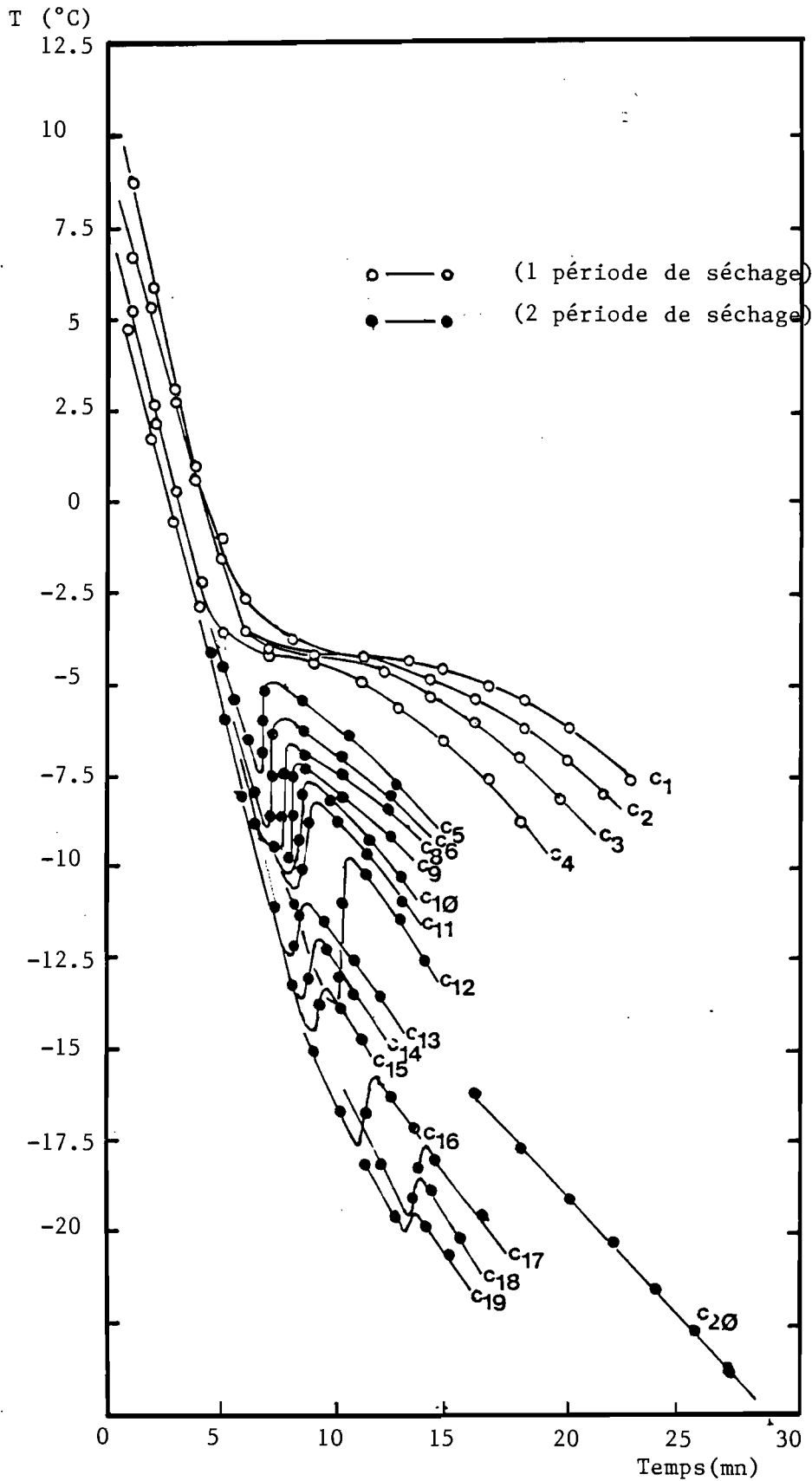


Figure 8 : Variations de la température de refroidissement T en fonction du temps à différents instants de la cinétique de séchage d'un échantillon de caoutchouc naturel. Les lettres indicées Ci représentent les cycles de congélation.

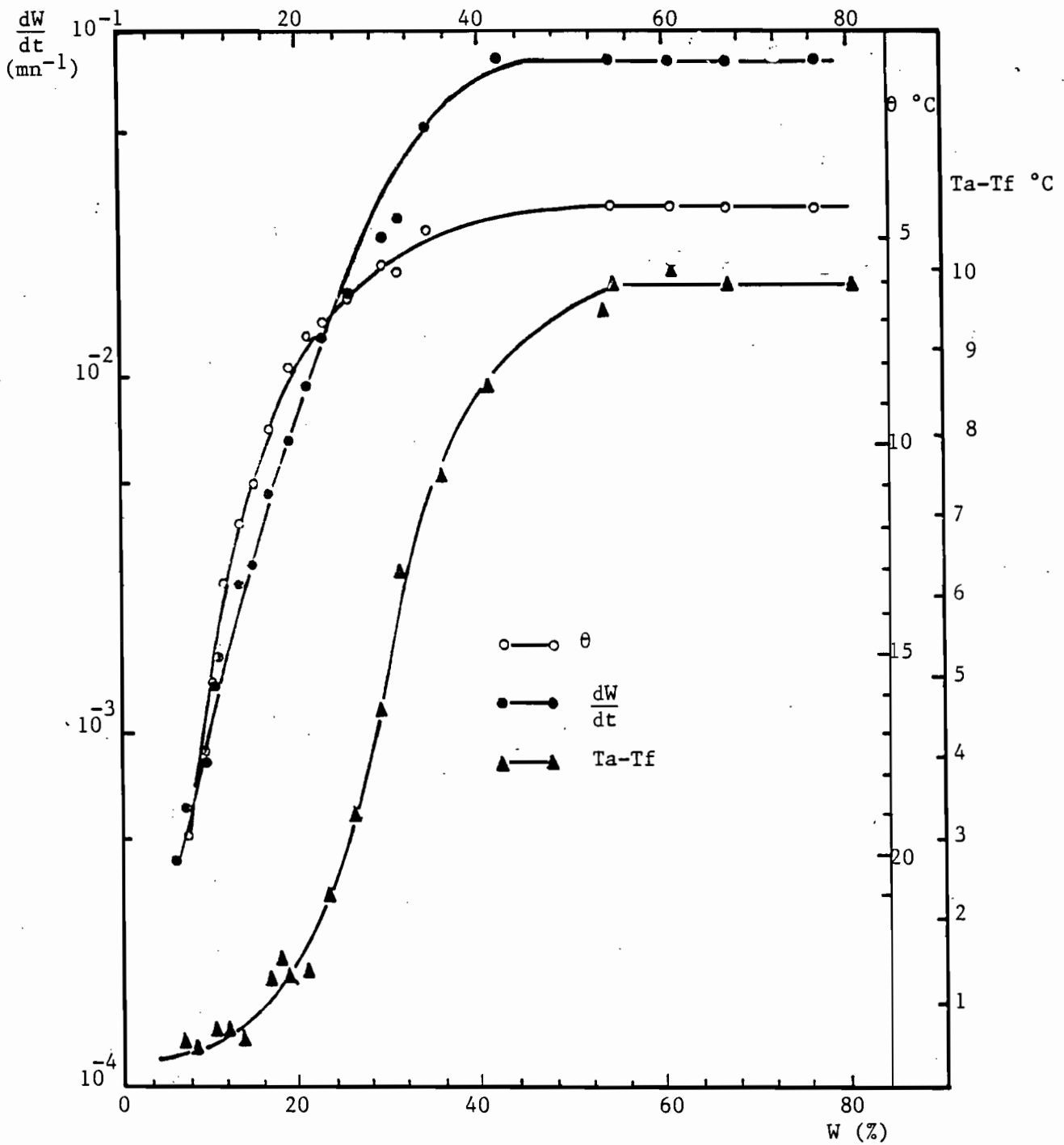


Figure 9.: Courbes caractéristiques obtenues au cours du séchage d'un échantillon de caoutchouc naturel.

$\frac{dW}{dt}$: Vitesse de séchage

$Ta - Tf$: Ecart de température de l'air asséchant et de l'échantillon.

θ : Abaissement de la température du point de congélation.

Dans ce paragraphe est présenté une synthèse des trois méthodes expérimentales utilisées précédemment. Pour cela, on étudie les variations de la vitesse de séchage $\frac{dW}{dt}$, de la différence de température $T_a - T_f$ et de l'abaissement de la température de congélation Θ en fonction de la teneur en eau du produit. La figure 9 montre que les trois méthodes coïncident pour situer autour de 40% de teneur en eau le passage du séchage à vitesse constante au séchage par diffusion. Vers 15% de teneur en eau, la température de l'échantillon T_f devient pratiquement constante et tend vers la température T_a de l'air asséchant ($T_a - T_f < 0,5^\circ\text{C}$), cependant aucun point caractéristique n'est observé sur les courbes $\frac{dW}{dt}$ et Θ .

La méthode par congélation permet donc de déterminer le point critique du séchage et ceci en accord avec les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de deux méthodes indépendantes. Cette méthode cryométrique est complémentaire, et devrait permettre d'accéder à plus d'informations concernant la constitution du sérum contenu dans le produit et l'évolution des dimensions des pores au cours du séchage. Cependant il n'est pas certain que la mesure de la température de congélation effectuée en prenant la valeur maximale à la remontée (Cf.4.4.2) soit valable. En effet, la surfusion est un état métastable dans lequel la formation et la croissance de nucléons nécessaire à la congélation de la solution est reliée à une certaine probabilité. Une technique telle que la microcalorimétrie à basse température, plus élaborée, permet de s'affranchir de ce problème. Cependant elle nécessite une infrastructure expérimentale complexe et coûteuse.

5.4 Analyse de la variation de la concentration des solutés.

La composition du sérum contenu dans l'échantillon de caoutchouc naturel est complexe et soumise à toutes sortes d'influence (Cf.2.1). Il est certain que l'approche la plus générale serait de considérer l'influence d'un maximum de paramètres sur la mesure de l'abaissement de la température du point de congélation. Ces principaux paramètres sont:

- 1) Un espace poral soumis à des constriction lors du séchage (influence du rayon moyen des pores).
- 2) La présence d'eau adsorbée dans le produit.
- 3) La présence d'une solution dans le milieu poreux.

5.4.1 Influence de l'espace poral.

L'influence du milieu poreux sur la mesure de Θ peut-être évaluer en mesurant le rayon moyen des pores d'un échantillon de caoutchouc déshydraté. Pour cela, on réalise une observation de la surface d'un échantillon à l'aide



(a) pore d'un échantillon de caoutchouc sec

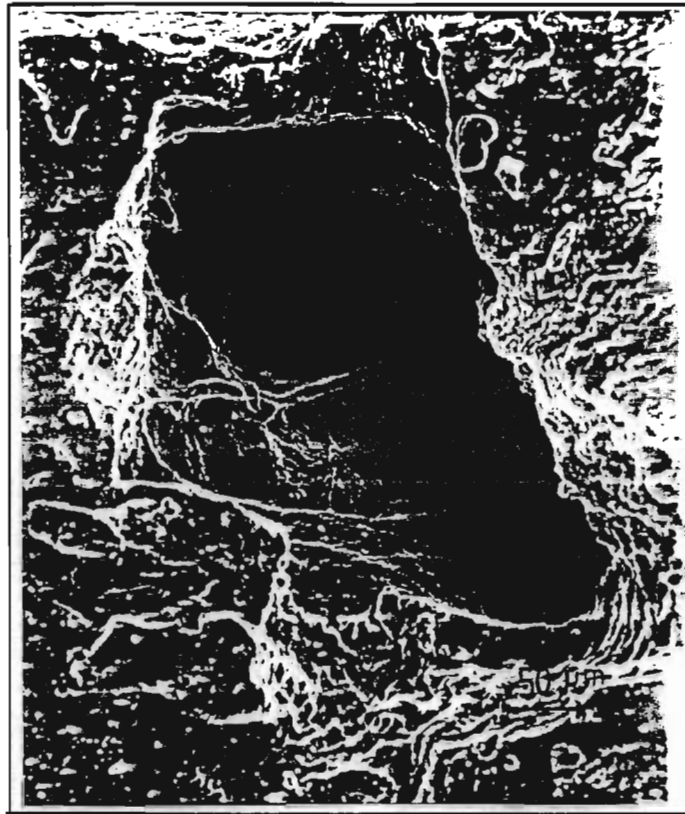


(b) structure poreuse observée sur les bord d'un pore



(c) structure poreuse observée à l'intérieur d'un pore

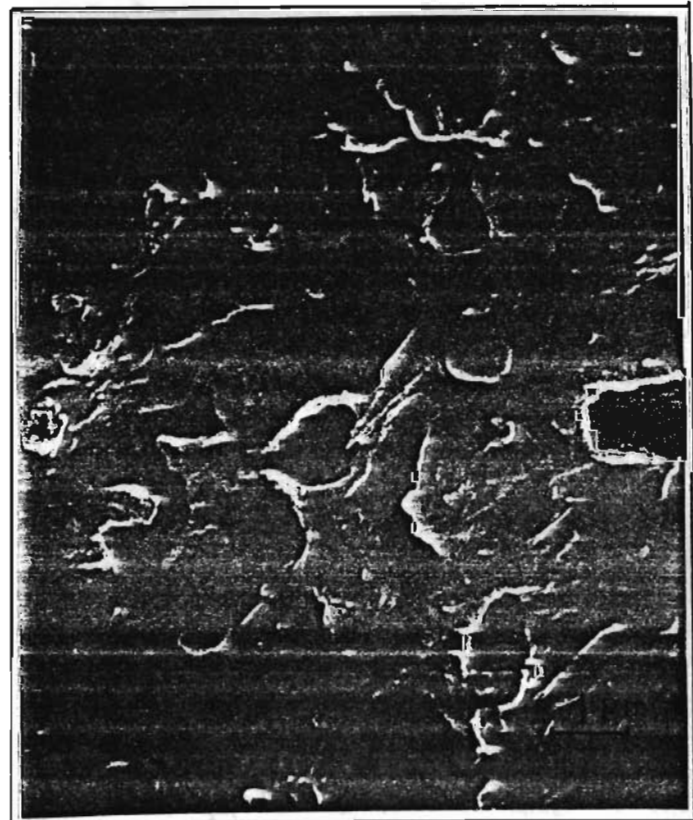
Figure 10: Observation de la structure poreuse par microscope à balayage électronique.



(a) structure poreuse- Mise en évidence d'une structure fibreuse.



(b) structure poreuse (grande densité de pores).



(c) structure poreuse- Observation des plus petits pores.

Figure 11: Observation de la structure poreuse par microscope à balayage électronique.

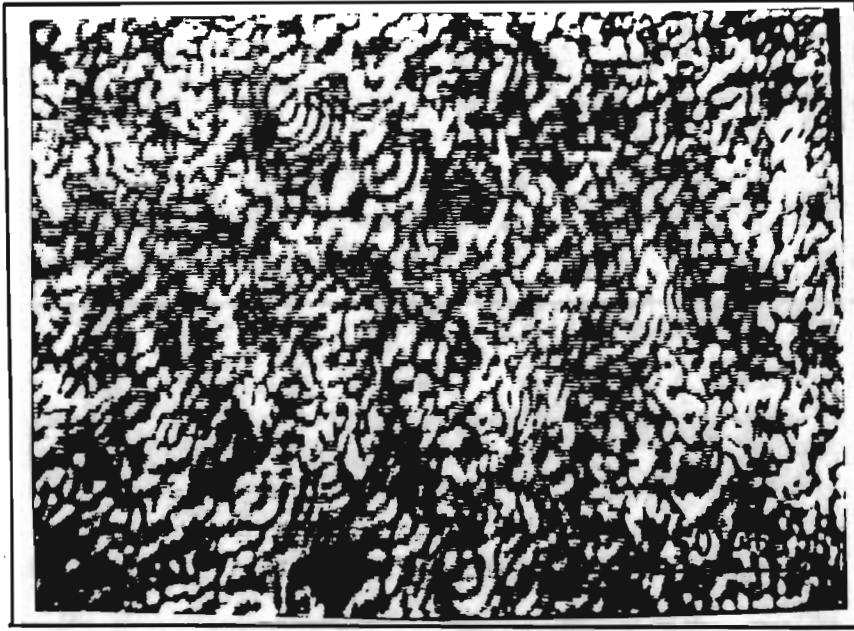


Figure 12: Observation de la structure poreuse au coeur de l'échantillon-Microscope acoustique.

d'un microscope à balayage électronique. Les figures 10 et 11 représentent la surface et l'intérieur d'un pore d'un échantillon de caoutchouc sec, où l'on observe des pores dont le rayon moyen est d'environ 1 μm . La capacité de grossissement du microscope permet d'accéder à des visualisations de pores de rayons beaucoup plus petits; cependant aucuns pores de rayons inférieurs à 0,5 μm n'a été observé. Il semble donc que cette valeur corresponde à la limite inférieure de la taille des pores. Les premiers essais réalisés en microscopie acoustique sur des échantillons hydratés semblent confirmer l'observation faites par microscopie électronique. Cette observation (figure 12) réalisée au coeur de l'échantillon permet de différencier les parties constituées par le caoutchouc (partie blanche sur la photo), des parties contenant le sérum ou éventuellement une phase gazeuse (partie noire sur la photo). Si il est pour l'instant difficile à partir de cette représentation de donner une valeur du rayon moyen des pores, on peut déjà constater que les "vides" ont des dimensions supérieures à 1 μm et conclure que durant toute la période du séchage la mesure de θ n'est pas influencée par la modification de l'espace poral.

5.4.2 Influence de l'eau adsorbée.

Le début du domaine hygroscopique est marqué par une déviation de $\frac{P_v}{P_{vs}}$ ($\frac{P_v}{P_{vs}} < 1$) pour différentes valeurs de la teneur en eau d'équilibre (isotherme P_{vs} de désorption). Une déviation importante de $\frac{P_v}{P_{vs}}$ n'intervient que pour des valeurs de teneurs en eau inférieure à 1% (figure 13). Dans le cas de notre étude la valeur de la teneur en eau d'équilibre pour $\frac{P_v}{P_{vs}} = 47\%$ est de 2%. La teneur en eau adsorbée est faible et son influence sera considérée durant toute la période du séchage comme négligeable ($\theta_3 \approx 0$).

5.4.3 Influence du sérum.

On a montré que l'influence du milieu poreux et de la phase adsorbée était négligeable. L'abaissement du point de congélation est dû à la seule présence de solutés dans le sérum. Par la suite on considérera que le sérum est constitué de plusieurs solutés formant avec l'eau pure une solution idéale diluée. Cette hypothèse est à vérifier, des mesures précises concernant le type des solutés et leurs concentrations respectives dans le sérum sont en cours de réalisation. On écrit à partir de la relation (51):

$$\theta = \theta_1 = \frac{R T_0^2 M_0}{L_0} \varphi \sum m_s \quad (61)$$

avec $\varphi = 1$

ou encore:

$$C = \frac{\sum n_s}{n_0} = 9,675 \cdot 10^{-3} \theta_1 \quad (62)$$

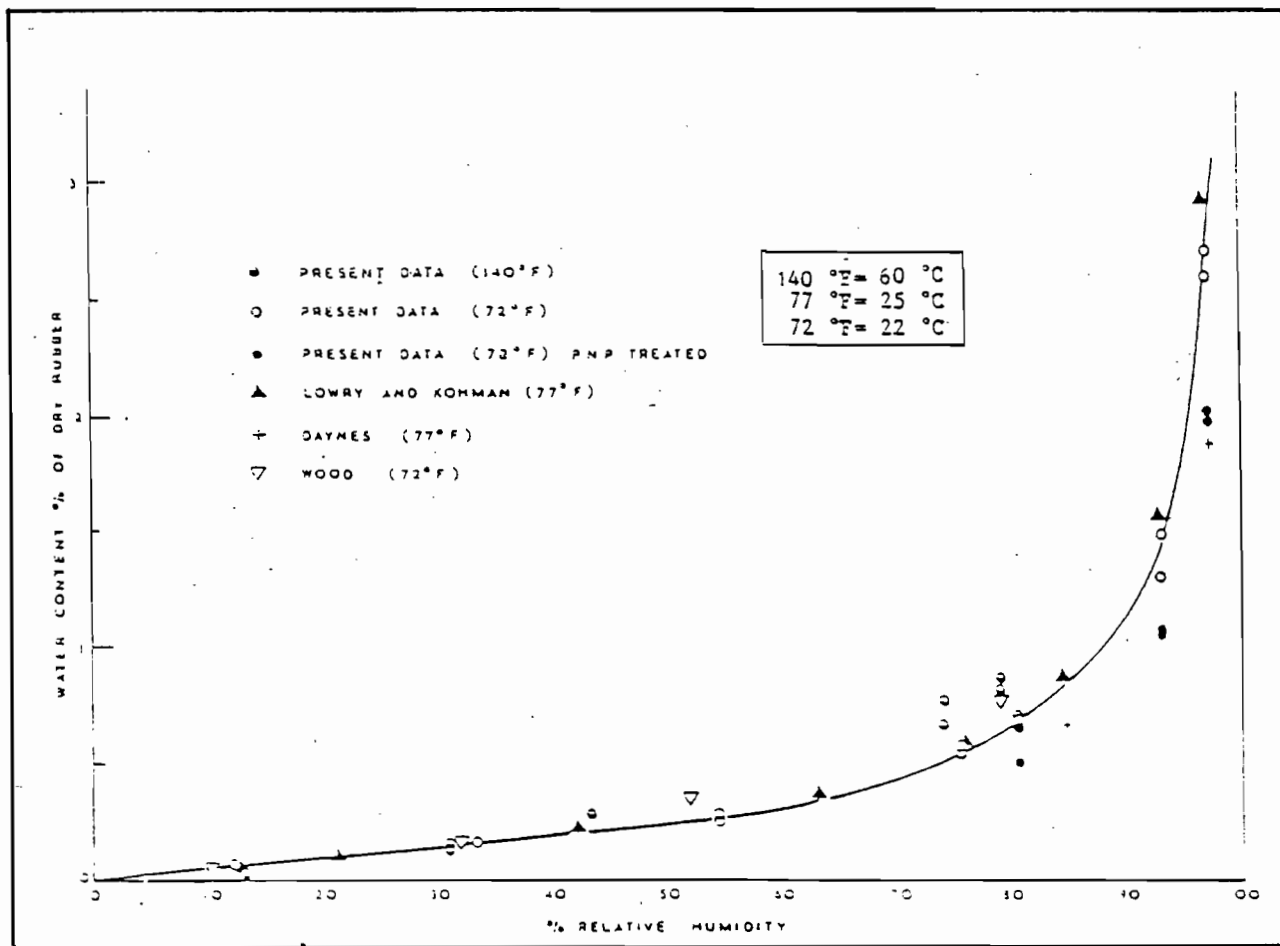


Figure 13: Isotherme de désorption d'une feuille de caoutchouc. (d'après Gale(1959)).

C: concentration molaire totale des solutés.

n_s : nombre de moles de solutés.

n_o : nombre de moles de solvant.

La relation (62) exprime la concentration molaire totale de solutés contenus dans le sérum en fonction de l'abaissement de la température du point de congélation, fonction de W . On observe trois périodes caractéristiques (figure 14):

- 1) Une période qui correspond à la phase de séchage à vitesse constante et au cours de laquelle la concentration des solutés à l'intérieur de l'échantillon reste constante.
- 2) Une période intermédiaire pendant laquelle la concentration des solutés dans le produit augmente sous l'effet d'un piégeage des solutés dans la structure.
- 3) Une troisième période qui correspond à la phase diffusionnelle du séchage. La majeure partie des solutés restent piégés dans le produit et le sérum contenu à l'intérieur devient de plus en plus concentré.

Dans les derniers stades du séchage, la solution à l'intérieur de l'échantillon est de plus en plus concentrée en solutés et l'hypothèse de solution idéale diluée n'est certainement plus réaliste.

5.4.4 Importance du piégeage des solutés dans la structure.

On a montré (Cf 5.4.1) que durant toute la période du séchage l'influence de l'espace poral sur la mesure de θ était négligeable. On se propose d'étudier par une autre approche l'influence de l'espace poral sur la mesure de θ pendant toute la durée du séchage. On exprime la relation (62) sous une autre forme faisant apparaître la variation du nombre total de moles de solutés n_s^* (exprimés par kg de caoutchouc sec) en fonction de la teneur en eau du produit et de la température de congélation θ_1 . Il vient:

$$n_s^* = \frac{\sum n_s}{m_r} = \frac{L_o}{R T_o^2 M_o} \theta_1 W = 0,537 \theta_1 W \quad (63)$$

ou encore:

$$n_s^* = 0,537 (\theta - \theta_2) W \quad (64)$$

La figure 15 représente la variation de n_s^* en fonction de W . Pour évaluer l'influence de l'espace poral durant la période de séchage à vitesse constante ($W > 40\%$), on a mesuré les températures du point de congélation de plusieurs sérums libres (figure 16), récupérés lors de la synérèse (exsudation du sérum contenu dans l'échantillon). La valeur moyenne des températures de congélation ($\theta_1 \approx 3,8^\circ\text{C}$) est sensiblement égale à la température du point de congélation du sérum con-

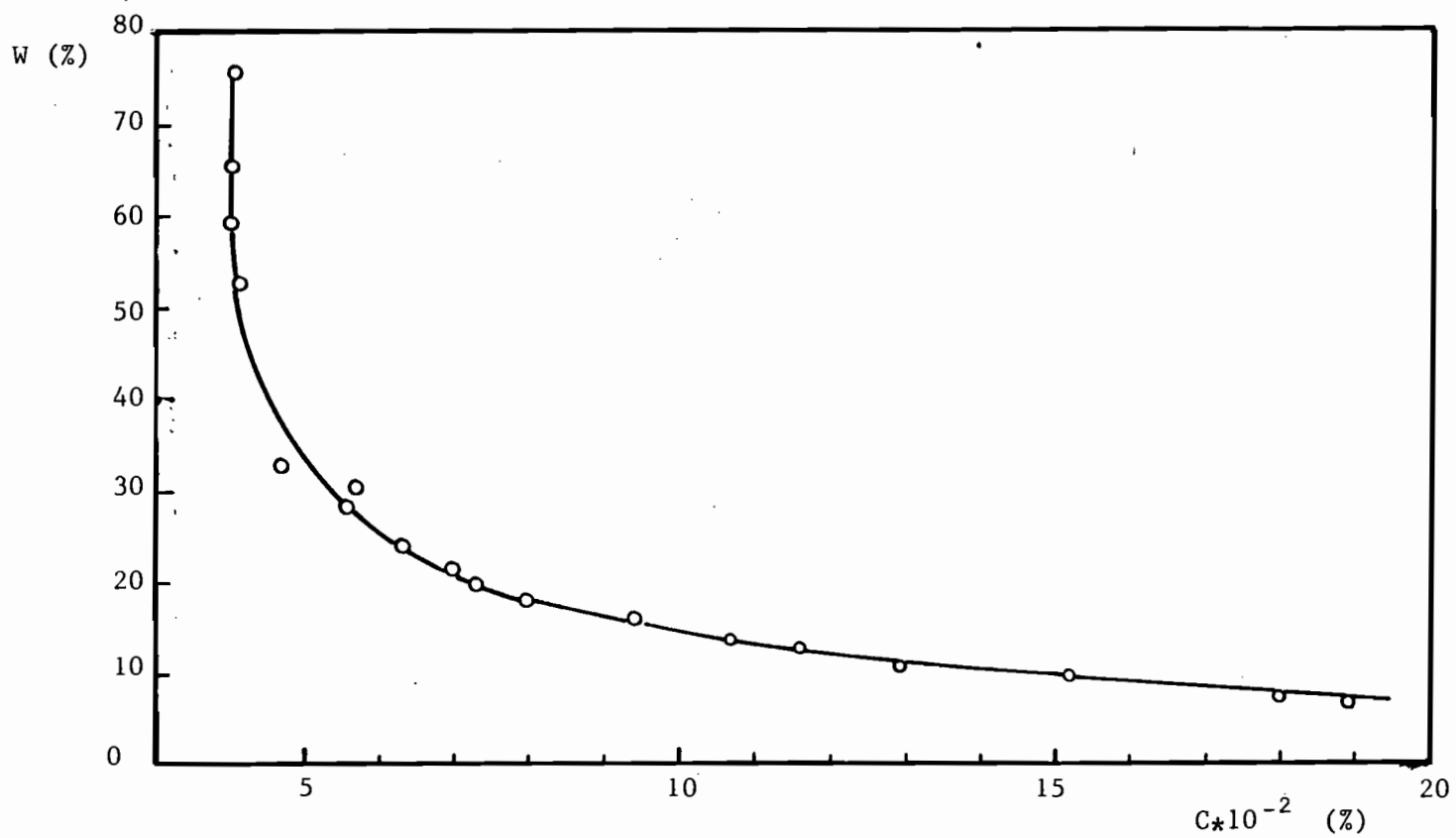


Figure 14: Variation de la concentration molaire totale des solutés (C) contenus dans le sérum en fonction de la teneur en eau (W) de l'échantillon pendant le séchage.

(moles/kg de caoutchouc sec)

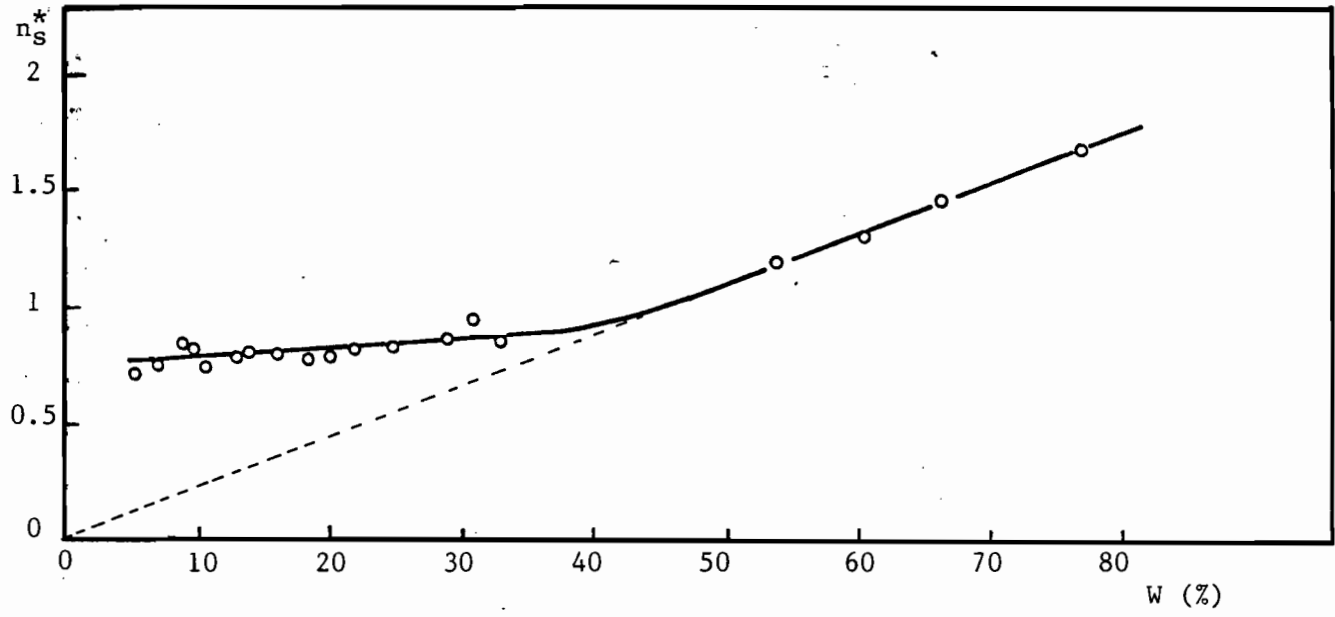


Figure15 : Variation du nombre total de moles de solutés du sérum contenu dans l'échantillon en fonction de la teneur en eau.

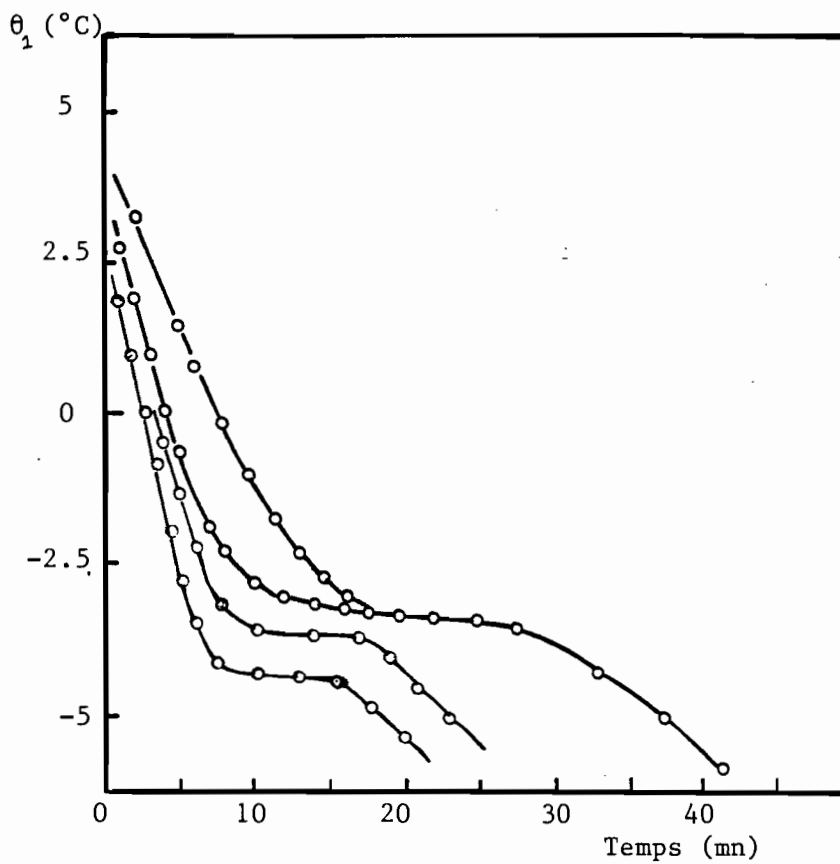


Figure 16: Abaissement de la température du point de congélation du sérum libre.

tenu dans l'échantillon durant la phase de séchage à vitesse constante ($\Theta \approx 4,2^\circ\text{C}$). On vérifie, conformément aux observations par microscopie que pendant cette période l'influence de l'espace poral est négligeable ($\Theta_2 \approx 0^\circ\text{C}$). Pour des teneurs en eau supérieures à 40% (phase à vitesse constante), on obtient une droite passant par l'origine; ce qui vérifie la relation (64). Il y a durant cette période transfert en masse du sérum vers la surface. La déviation de l'expérience par rapport à la relation (64) durant la phase diffusionnelle ($W < 40\%$) peut s'expliquer de trois façons:

- 1) Influence de l'espace poral ($\Theta_2 \neq 0$)
- 2) Piégeage des solutés dans la structure
- 3) Evaporation de l'eau et transfert en phase gazeuse vers la surface ce qui s'accompagnerait d'un enrichissement du sérum en solutés.

Les hypothèses 2 et 3 vont dans le sens d'une augmentation de la concentration des solutés durant la phase diffusionnelle. Si cette hypothèse est retenue, n_S^* ne varierait plus durant la phase diffusionnelle. On peut donc calculer pour une teneur en eau de 40%, le nombre total de moles n_S^* piégées dans l'échantillon ($n_S^* = 3,87 \cdot 10^{-3}$ moles/kg de caoutchouc sec). A partir de cette valeur, on a accès à l'aide de la relation (63) aux valeurs de Θ_1 pour différentes valeurs de la teneur en eau. On compare $\Theta_1(W)$ à $\Theta(W)$ mesurées et l'on calcule par simple différence la valeur de $\Theta_2(W)$ (Tableau 2).

TABLEAU 2

W %	Θ °C	Θ_1 °C	Θ_2 °C
40	4.2	4.2	0
33	4.85	5.08	0.23
28.57	5.75	5.87	0.12
24.37	6.5	6.88	0.38
21.81	7.18	7.69	0.51
20.18	7.53	8.3	0.77
18.08	8.23	9.27	1.04
15.98	9.75	10.5	0.75
13.89	11.08	12.07	1.01
12.72	12	13.18	1.18
10.77	13.38	15.5	2.12
9.97	15.75	16.8	1.05
8.99	17.85	18.6	0.75
7.81	18.6	21.4	2.30

Compte-tenu des hypothèses faites, des incertitudes sur la valeur du point critique ($W \approx 40\%$) et sur les mesures de θ , les valeurs de θ_2 sont proche de 0; l'incertitude sur θ_2 étant de l'ordre des erreurs de mesure. Ainsi cette approche, confirme les observations par microscopie électronique et acoustique. Durant la phase diffusionnelle, l'hypothèse d'un piégeage des solutés dans la structure semble vérifiée.

6. CONCLUSION.

Une analyse des différentes phases de séchage du caoutchouc naturel a été effectuée à l'aide de trois méthodes expérimentales complémentaires. Les deux premières méthodes plus couramment utilisées, ont permis d'exploiter les informations fournies par la cinétique de séchage et la mesure de la différence entre les températures de l'échantillon et l'air asséchant. Une troisième méthode a pour but de mesurer l'abaissement de la température du point de congélation du sérum contenu dans l'échantillon de caoutchouc. Cette méthode a permis de mettre en évidence un état de surfusion, marquant la frontière entre les deux périodes du séchage. On a montré que ces trois méthodes concordent pour situer autour de 40% de teneur en eau le passage du séchage à vitesse constante au séchage par diffusion. A partir de ces mesures et moyennant certaines hypothèses simplificatrices, on a étudié la variation de la concentration des solutés du sérum contenu dans l'échantillon à différents instants du séchage. Des observations de la surface d'échantillons de caoutchouc déshydratés à l'aide d'un microscope à balayage électronique ont permis de donner la valeur moyenne du rayon des pores les plus petits ($r \approx 0,5 \mu\text{m}$). Dans le cas d'échantillons hydratés, des observations au microscope acoustique réalisées au coeur de l'échantillon, confirment l'approche précédente; le "rayon" moyen des pores étant dans ce cas supérieurs à $1 \mu\text{m}$. L'influence de l'espace poral sur la mesure de la température de congélation du sérum est négligeable. Ainsi, dans la première phase du séchage (période à vitesse constante), la concentration des solutés dans le sérum à l'intérieur du caoutchouc reste constante; ceci implique qu'il y a transfert en masse du sérum vers la surface. Pendant la période diffusionnelle, il y aurait piégeage des solutés et/ou évaporation de l'eau et transfert en phase gazeuse vers la surface; ces deux phénomènes s'accompagnant d'un enrichissement du sérum en solutés.

La complexité du sérum, le manque d'informations concernant sa composition et les concentrations des différents solutés nous ont amené à poser des hypothèses simplificatrices (solution idéale diluée). Des analyses du sérum sont en cours de réalisation et permettront d'affiner cette approche. Dans le cadre des perspectives à court terme, des études expérimentales concernant les transferts de masse pendant le séchage du caoutchouc seront réalisées. On mesurera la répartition des teneurs en eau et des densités des échantillons au cours du séchage. En parallèle des observations au microscope seront effectuées. A plus long terme, des études pourraient être axées sur l'influence des solutés sur la cinétique de séchage; la présence des solutés dans le sérum intervenant dans le bilan des pressions (pression osmotique) et dans le calcul du coefficient de diffusion (diffusion des solutés).

BIBLIOGRAPHIE

- ARCHER B.L et al.- Studies on composition of latex serum and "Bottom Fraction" particles. J.Rubb.Res.Inst.Malaya 21(4),560-569, 1969.
- AURIA R.- Séchage du caoutchouc naturel. Etude bibliographique. Note interne 1985.
- BIMBENET J.J.- Rappels sur les principes de physiques du séchage. Séminaire Séchage. Montfavet. 1982.
- BRIGGS et al.-Water Absorption of elastomers.
- BRUHAT.G. Cours de Physique Générale-Thermodynamique. Masson et C^{ie}-1968.
- BRUN et al. Changement d'état liquide solide dans les milieux poreux. J.Chim. Phys.,70,n°6,973-996.
- COMPAGNON P.- Le caoutchouc naturel. Sous presse. 1986.
- EMSCHWILLER G.- Chimie Physique. Tome1, Tome2. Presses universitaires de France.
- FORNELL A. et al.- Courbes caractéristiques de séchage de produits biologiques- Entropie,91,p3-6. 1979.
- GALE R.S.- A survey of factors involved in an experimeental study of the drying of shett rubber. J.Rubb.Res.Inst.Malaya.Vol 16, part 1, p38-64. 1959.
- GALE R.S.- Drying of sheet rubber in the falling rate period. Transactions, Vol 38,T91-T103. 1962.
- GUGGENHEIM E.A.- Thermodynamique.Dunod. 1965.
- HOMSHAW L.G.- L'eau et les solutés dans les milieux poreux: Etude par microcalorimétrie à basse température de l'effet des surfaces et de la porosité. Thèse Doc-Ing. 1980.

KIRIEEV. Cours de Chimie Physique. 1975.

LE BRAS J. Eléments de Science et Technologie du Caoutchouc. 1951.

PIDDLESDEN J.H.- The drying of rubber. J.Rubb.Res.Inst.Malaya. 7, 117. 1937.

PHILPOTT M.W. et WALKER A.W.- Improvements in the drying of natural rubber coagulum. British Patents Specification. 726, 181. 1955.

RIVASI J.- Contribution à l'étude des lois du séchage du caoutchouc sous forme de granulés. IRCA. 1983.

SOUTHERN E. et THOMAS A.G.- Diffusion of water in rubbers. American Chemical Society. p375-386. 1980.

TEMPERLEY H.N.V. et TREVENA D.H.- Les liquides et leurs propriétés. Technique et documentation. 1980.

Handbokk of Cemistry and Physics. 57TH Edition. 1976-1977