

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le Diplôme de DOCTORAT
Spécialité : MECANIQUE, GENIE MECANIQUE, GENIE CIVIL

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU CAOUTCHOUC NATUREL : STRUCTURE INTERNE ET TRANSFERT D'HUMIDITE LORS DU SECHAGE

par

Richard AURIA
Chargé de recherche à l'ORSTOM
Docteur de 3ème cycle

Soutenu le 6 Juillet 1988 devant le Jury composé de :

MM.	O.	MAISONNEUVE	Président
	J.C.	BENET	}
	J.J.	BIMBENET	
	P.	HINZELIN	
	J.L.	JACOB	
	M.	RAIMBAULT	
			Examineurs

Thèse préparée au Laboratoire de Génie Civil, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place E. Bataillon - 34060 MONTPELLIER

AVANT PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au Laboratoire de Génie Civil de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Je remercie Monsieur O. MAISONNEUVE, Professeur, Directeur du Laboratoire de Mécanique Générale des Milieux Continus de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc de m'avoir fait l'honneur de presider le jury de cette thèse.

Monsieur P. JOUANNA, Professeur à l'USTL, Directeur du Laboratoire de Génie Civil m'a accueilli dans son laboratoire, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués pendant le déroulement de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur J.C. BENET, Professeur à l'USTL, qui a dirigé mes recherches. Il m'a toujours soutenu et encouragé et m'a fait bénéficier de ses connaissances dans le domaine des transferts de masse en milieux polyphasiques. C'est un plaisir pour moi de lui faire part de ma reconnaissance et de mon attachement.

J'adresse mes remerciements à Monsieur J.J. BIMBENET, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires et Monsieur P. HINZELIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Monsieur J.L. JACOB, responsable du Laboratoire de Physiologie et de Biochimie de l'Institut de Recherche du Caoutchouc (IRCA) a toujours manifesté un intérêt particulier pour mes recherches. Je le remercie d'avoir participé au jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur M. RAIMBAULT, Directeur de Recherche à l'Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM) d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Je tiens également à remercier:

M. D'AUZAC, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, pour ses conseils dans le domaine de la physiologie du latex.

M. DELIVONIERE, M. LAIGNEAU et M. SAINTE BEUVE de l'Institut de Recherche du Caoutchouc (IRCA) pour m'avoir fait profiter de leur expérience dans le domaine de la technologie du caoutchouc naturel.

M. GERBE, M. GRIFFON, M. HEBERT et M. THEMELIN pour leurs judicieux conseils qui m'ont permis, dès mon arrivée à Montpellier, de m'orienter vers le domaine du séchage des produits agro-alimentaires et industriels.

M. BIZOT, Chargé de Recherche à l'INRA, Laboratoire de Physicochimie des Macromolécules de Nantes et Mme BAYANOYE, Maître de Conférence à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc pour nos fructueuses collaborations sur les techniques de préparation et d'observation de la structure interne du caoutchouc naturel.

M. DATAS et M. SELZNER du Laboratoire de Microscopie Electronique de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc qui m'ont permis d'accéder à la microscopie électronique à balayage. M. ATTAL et M. SAUREL pour les observations réalisées au microscope acoustique.

M. MONTIEL et M. CLARY du service technique du Laboratoire de Génie Civil pour les réalisations techniques qui m'ont permis de mener à bien mon travail expérimental.

Je remercie les membres du laboratoire de Génie Civil de l'USTL et de l'Unité de Biotechnologie de l'ORSTOM pour l'amical soutien qu'ils m'ont manifesté pendant le déroulement de cette thèse.

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier:

- de l'**ORSTOM**, Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération;
 - du **GRECO CNRS 72** " Séchage et Mécanismes de Transport dans les Milieux Poreux non Saturés" ;
 - du **CONSEIL REGIONAL LANGUEDOC-ROUSSILLON** dans le cadre du programme " Séchage des Produits Agricoles et Alimentaires" ;
 - de l'**IRCA**, Institut de Recherche du Caoutchouc;
 - de la **M.I.T.A.A.**, Mission Technologie Agricole et Alimentaire du CIRAD.
-

SOMMAIRE

NOTATIONS.....p. 14

INTRODUCTION.....p. 19

PARTIE 0

TRAITEMENT ET SECHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL- ETAT DE LA QUESTION-PRESENTATION DE L'ETUDE.

A. LE TRAITEMENT DU CAOUTCHOUC NATUREL.....p.21

S.1 LE LATEX.....p.22

1. Les particules de caoutchouc dans le latex
2. Le sérum
3. La préservation du latex

S.2 L'USINAGE.....p.26

1. La coagulation
2. Le traitement mécanique
3. Le séchage

S.3 LE CAOUTCHOUC CRU.....p.34

**B. SECHAGE DES FEUILLES DE CAOUTCHOUC NATUREL-
ETAT DE LA QUESTION**.....p.35

S.4 CINETIQUE DE SECHAGE.....p.35

1. Période de séchage à vitesse constante
2. Période de séchage à vitesse décroissante
3. Déformations des feuilles de caoutchouc naturel

S.5	<u>STRUCTURE INTERNE - ISOTHERME DE DESORPTION DU CAOUTCHOUC NATUREL AU COURS DU SECHAGE</u>	p.44
	1. Structure interne du caoutchouc naturel	
	2. Isotherme de désorption	
S.6	<u>MODELISATION DES TRANSFERTS INTERNES LORS DU SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL</u>	p.46
	1. Période de séchage à vitesse constante	
	2. Période de séchage à vitesse décroissante	
S.7	<u>MECANISMES DE TRANSPORT DE L'EAU DANS UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL ET COEFFICIENT DE TRANSPORT</u>	p.48
	1. Période de séchage à vitesse constante	
	2. Période de séchage à vitesse décroissante	
C.	<u>BILAN DE L'ETAT DE L'ART ET PRESENTATION DE L'ETUDE</u>	p.52
S.9	<u>BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE SECHAGE DES FEUILLES DE CAOUTCHOUC NATUREL</u>	p.52
	1. Structure interne et propriété d'équilibre	
	2. Modélisation mathématique des transferts internes lors du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel	
	3. Etude expérimentale du transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel et du coefficient de transport	
	4. Simulation du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel	
S. 10	<u>PROPOSITION DE L'ETUDE</u>	p.53
	1. Structure interne et propriété d'équilibre	
	2. Modélisation mathématique des transferts internes lors du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel	
	3. Etude expérimentale du transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel et du coefficient de transport	
	4. Simulation du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel	

PARTIE I

STRUCTURE INTERNE ET PROPRIETES D'EQUILIBRE

A. <u>ETUDE DE LA STRUCTURE INTERNE DU CAOUTCHOUC NATUREL</u>	p.56
S.12 <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS DE CAOUTCHOUC</u>	p.56
S.13 <u>LES DIFFERENTES METHODES D'OBSERVATIONS</u>	p.57
1. Microscope optique	
2. Microscope acoustique	
3. Microscope électronique à transmission	
4. Microscope électronique à balayage	
S.13 <u>SYNTHESE DES OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES</u>	p.72
 B. <u>CONTRACTION DE LA STRUCTURE DU CAOUTCHOUC NATUREL AU SECHAGE-STRUCTURE DIPHASIQUE OU TRIPHASIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL</u>	 p.73
S.20 <u>BUT ET PRINCIPE DES EXPERIENCES</u>	p.73
S.21 <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE</u>	p.73
1. Enceinte de mesure	
2. Mesure du poids de l'échantillon	
3. Mesure du volume de l'échantillon	
4. Mode opératoire des expériences	
S.22 <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX-INTERPRETATION</u>	p.77
1. Résultats	
2. Interprétation des résultats par une hypothèse de structure diphasique du caoutchouc naturel	

C. <u>ISOTHERME DE DESORPTION</u>	p.80
S.25 <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE</u>	p.80
1. Principe des expériences	
2. Dispositif experimental-Mode operatoire	
3. Isotherme de désorption du caoutchouc naturel	
D. <u>EXPERIENCE DE CONGELATION-MISE EN EVIDENCE D'UNE SURFUSION DU SERUM DANS LE CAOUTCHOUC NATUREL</u>	p.87
S.27 <u>BUT ET PRINCIPE DES EXPERIENCES</u>	p.87
S.28 <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE</u>	p.87
1. Dispositif experimental	
2. Mesures des variables	
3. Mode operatoire des expériences	
4. Déroulement d'une expérience	
S.29 <u>PRESENTATION DES RESULTATS</u>	p.90
1. Cinétique de séchage	
2. Température de refroidissement de l'échantillon	
S.30 <u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	p.90

PARTIE II

MODELISATION MATHEMATIQUE LOCALE DES TRANSFERTS LORS DU SECHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL

A. <u>MODELE MATHEMATIQUE LOCAL DE TRANSFERT EN MILIEU POLYPHASIQUE</u>	p.98
<ul style="list-style-type: none"> S.31 <u>HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES-VARIABLES DU MODELE</u> <li style="padding-left: 20px;">1. Masses volumiques apparentes et vitesses. <li style="padding-left: 20px;">2. Paramètres cinématiques <li style="padding-left: 20px;">3. Paramètres thermodynamiques <li style="padding-left: 20px;">4. Choix des variables d'état 	p.98
<ul style="list-style-type: none"> S.32 <u>EQUATIONS DE BILAN DE MASSE</u> <li style="padding-left: 20px;">1. Forme générale des bilans <li style="padding-left: 20px;">2. Bilan de masse pour l'ensemble du milieu et pour une phase 	p.101
<ul style="list-style-type: none"> S.33 <u>EQUATIONS DE BILAN DE QUANTITE DE MOUVEMENT</u> <li style="padding-left: 20px;">1. Forme générale des bilans de quantité de mouvement <li style="padding-left: 20px;">2. Ensemble des constituants et des différentes phases <li style="padding-left: 20px;">3. Relations entre gradients de contraintes totales, contraintes partielles et flux de diffusion. Relations entre sources de quantité de mouvement, vitesse de changement de phase <li style="padding-left: 20px;">4. Gradients de contraintes totales dans les phases et contraintes partielles: expression de la source de quantité de mouvement de chaque phase 	p.102
<ul style="list-style-type: none"> S.34 <u>BILANS D'ENERGIE INTERNE</u> <li style="padding-left: 20px;">1. Forme générale des bilans d'énergie interne <li style="padding-left: 20px;">2. Expression sur place du bilan d'énergie interne de chaque constituant <li style="padding-left: 20px;">3. Expression sur place du bilan d'énergie interne totale du milieu 	p.106
<ul style="list-style-type: none"> S.35 <u>BILAN D'ENTROPIE</u> <li style="padding-left: 20px;">1. Relation de Gibbs pour chaque phase <li style="padding-left: 20px;">2. Bilan sur place d'entropie pour chaque phase <li style="padding-left: 20px;">3. Bilan sur place d'entropie pour l'ensemble des phases 	p.110

B. <u>MODELE DE SECHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL</u>	p.114
S.36 <u>HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES-VARIABLES D'ETAT</u>	p.114
S.37 <u>EQUATION DU MODELE</u>	p.115
1. Equations de bilan de masse	
2. Bilan de quantité de mouvement	
3. Bilan d'énergie interne	
4. Source d'entropie	
5. Relation phénoménologique	
S.38 <u>MODELE DE SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL</u>	p.118
1. Equation de bilan de masse de l'humidité	
2. Relation phénoménologique	
3. Equation d'état	
4. Modèle de transport isotherme de l'eau dans le caoutchouc naturel	

PARTIE III

VALIDATION DE LA LOI DE TRANSPORT DE L'EAU ET MESURE DU COEFFICIENT DE TRANSPORT

A. <u>BUT ET PRINCIPE DES EXPERIENCES</u>	p. 123
B. <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE- RESULTATS</u>	p. 123
S.43 <u>ENCEINTE DE MESURE</u>	p. 123
S.44 <u>DISPOSITIFS DE MESURE</u>	p. 123
1. Mesure du poids de l'échantillon en continu	
2. Mesure de la distribution de teneur en eau	
3. Mesure de la température dans le sens de l'épaisseur de l'échantillon	
S.45 <u>MODE OPERATOIRE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>	p. 128
1. Prélèvement, choix des échantillons	
2. Conditions initiales	
3. Conditions aux limites imposées aux échantillons	
4. Déroulement d'une expérience	
S.46 <u>PRESENTATION DES RESULTATS</u>	p. 128
1. Evolution de la teneur en eau moyenne de l'échantillon	
2. Profils de température dans l'échantillon et température de l'air asséchant	
3. Profils de teneur en eau	

C. <u>VALIDATION DE LA RELATION PHENOMENOLOGIQUE DE DE TRANSPORT ISOTHERME DE L'EAU DANS LE CAOUTCHOUC PENDANT LA PERIODE DIFFUSIONNELLE DE SECHAGE- COEFFICIENT DE TRANSPORT.</u>	p.141
S.47 <u>MODELE D'INTERPRETATION DES EXPERIENCES DE TRANSPORT DE L'EAU DANS LE CAOUTCHOUC NATUREL.</u>	p.141
1. Détermination du gradient de teneur en eau	
2. Détermination de la densité de flux d'eau	
S.48 <u>VALIDATION DE LA RELATION PHENOMENOLOGIQUE DE TRANSPORT DE L'EAU.</u>	p.146
S.49 <u>VARIATION DU COEFFICIENT DE TRANSPORT ISOTHERME DE L'EAU EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU.</u>	p.146
S.50 <u>DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION PAR UNE APPROCHE GLOBALE.</u>	p.146
S.51 <u>COMPARAISON DES DIFFERENTS COEFFICIENTS DE DIFFUSION- DISCUSSION.</u>	p.150

PARTIE IV

SIMULATION DU SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE

<u>A. RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE LOCAL - APPLICATION A LA DETERMINATION THEORIQUE DES CINETIQUES DE SECHAGE PENDANT LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE.</u>	p. 155
S.53 <u>RAPPEL DU MODELE - CONDITIONS INITIALES - CONDITIONS AUX LIMITES.</u>	p. 155
1. Equation du modèle	
2. Conditions initiales	
3. Conditions aux limites	
S.54 <u>RESOLUTION NUMERIQUE.</u>	p. 156
<u>B. EXPERIENCE DE VALIDATION DU MODELE DE SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE.</u>	p. 158
S.56 <u>BUT DE L'ETUDE EXPERIMENTALE.</u>	p. 158
S.57 <u>PRINCIPE DES EXPERIENCES.</u>	p. 158
S.58 <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL - MODE OPERATOIRE - PROGRAMME D'EXPERIENCE.</u>	p. 158
1. Préparation des feuilles de caoutchouc naturel	
2. Dispositif expérimental	
3. Mode opératoire	
4. Conditions expérimentales	

C. COMPARAISON EXPERIENCE-THEORIE: ESSAI DE VALIDATION DU MODELE SIMPLIFIE	p.160
S.64 <u>VALIDATION DU MODELE: PROFILS DE TENEUR EN EAU</u>	p.160
S.65 <u>VALIDATION DU MODELE: CINETIQUES DE SECHAGE</u>	p.160
F. <u>SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PARTIE IV</u>	p.168

CONCLUSION GENERALE

<u>BILAN DE L'ETUDE</u>	p.169
<u>PERSPECTIVES</u>	p.170
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p.171
<u>ANNEXES</u>	p.176

NOTATIONS

- A** : Constante proportionnelle au coefficient de diffusion D_f
- a_w** : Activité de l'eau
- c** : Concentration en humidité
- \bar{c}** : Concentration en humidité moyenne
- \bar{c}_0** : Concentration en humidité moyenne initiale
- \bar{c}_e** : Concentration en humidité moyenne d'équilibre
- \hat{C}_α** : Apport de masse à la phase α , en provenance des autres phases par unité de temps et de volume de milieu poreux
- $\hat{C}_{\alpha i}$** : Apport de masse au constituant i de la phase α , en provenance des autres constituants par unité de temps et de volume de milieu poreux
- D^{kca}** : Coefficient de transport isotherme de l'eau (forme tensorielle)
- D^{kca}** : " " "
- D_1^{kca}** : " " "
- D** : Coefficient de transport isotherme de l'eau suivant la direction x
- D_1** : " " "
- D^{kca}** : " " "
- D_{t80}** : Coefficient de diffusion à 80 °C
- D_f** : Coefficient de diffusion
- DRC** : Dry Rubber Content (Pourcentage en masse de caoutchouc du latex)
- \bar{e}** : Epaisseur moyenne de la feuille de caoutchouc
- E** : Variable adimensionnelle
- E_a'** : Energie d'activation

- E.R.M** : Erreur Relative Moyenne
- e_i : Epaisseur de la lamelle i
- e_t : Epaisseur de l'échantillon
- $F(t,x)$: Fonction d'intégration
- g^k : Accélération de la pesanteur
- H.R.** : Humidité Relative
- $h_{\alpha i}$: Enthalpie Volumique du constituant i de la phase α
- $J_{\alpha i}^k$: Flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de la phase α
- J_{α}^k : Flux de diffusion de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble du milieu poreux
- $J'_{\alpha i}^k$: Flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble du milieu poreux
- $J_{q\alpha i}^k$: Densité de flux de chaleur à travers le constituant i de la phase α
- $J_{q\alpha}^k$: Densité de flux de chaleur à travers la phase α
- L^{km} : Coefficient phénoménologique (Forme tensorielle)
- m_e : Masse d'eau contenue dans l'échantillon
- m_g : Masse anhydre de l'échantillon de caoutchouc
- m_i : Masse de la lamelle i
- m_{si} : Masse anhydre de la lamelle i
- m_t : Masse de l'échantillon
- M_e : Masse molaire de l'eau
- M_1 : Masse du latex
- M.R.** : Machining Ratio (Intensité du laminage)
- N** : Nombre total de points de mesure
- $P_v(T)$: Pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau avec l'eau du produit à la température T

$P_{VS}(T)$: Pression de la vapeur saturante à la température T
P_{oi}^{ka}	: Contrainte partielle phénoménologique du constituant i de la phase α
P^{ka}	: Contrainte totale phénoménologique
P_{oi}	: Pression partielle phénoménologique du constituant i de la phase α
P_{α}	: Pression partielle phénoménologique de la phase α
R	: Constante des gaz parfaits
r_l	: Rayon de la lamelle
r_t	: Rayon de l'échantillon
s	: Entropie totale du milieu par unité de masse
s_{α}	: Entropie massique de la phase α
s_{oi}	: Entropie massique du constituant i de la phase α
S	: Source d'entropie du système
t	: Temps
t_e	: Temps de séchage pour une épaisseur de feuille de e mm
T	: Température du milieu poreux
T_a	: Température de l'air
T_f	: Température de la feuille de caoutchouc
T_w	: Température du thermomètre humide
T'	: Température de refroidissement de l'échantillon
T_F	: Température du point de fusion
u	: Energie interne massique du milieu poreux
u_{α}	: Energie interne massique de la phase α du milieu poreux
u_{oi}	: Energie interne massique du constituant i de la phase α
V	: Volume unité

- V_a : Volume d'acide
 V_e : Volume d'eau distillée
 V : Volume de l'échantillon à un instant du séchage
 V_s' : Volume occupé par le caoutchouc
 V_e' : Volume occupé par l'eau
 v^k : Vitesse barycentrique du milieu poreux
 v_α^k : Vitesse barycentrique de la phase α
 $v_{\alpha i}^k$: Vitesse phénoménologique du constituant i de la phase α
 \bar{w} : Tenseur en eau moyenne
 \bar{w}_{C1} : Tenseur en eau moyenne au premier point critique du séchage
 \bar{w}_{C2} : Tenseur en eau moyenne au second point critique de séchage
 \bar{w}_{eq} : Tenseur en eau moyenne d'équilibre
 \bar{w}_0 : Tenseur en eau moyenne initiale
 w_i : Tenseur en eau de la lamelle i
 x : Variable d'espace

LETTRES GRECQUES

- γ^k : Accélération du mouvement barycentrique
 γ_α^k : Accélération de la phase α
 $\gamma_{\alpha i}^k$: Accélération du constituant i de la phase α
 Δt : Pas de temps
 Δx : Pas d'espace
 λ_α^k : Terme de source dans le bilan de quantité de mouvement de la phase α
 $\lambda_{\alpha i}^k$: Terme de source dans le bilan de quantité de mouvement du constituant i de la phase α

- μ_i : Potentiel chimique massique du constituant i dans le cas d'un milieu monophasique
- $\mu_{\alpha i}$: Potentiel chimique massique du constituant i de la phase α
- ρ : Masse volumique du milieu poreux (caoutchouc naturel hydraté)
- ρ_e : Masse volumique apparente de l'eau
- ρ_e^* : Masse volumique réelle de l'eau
- ρ_s : Masse volumique apparente du caoutchouc naturel
- ρ_s^* : Masse volumique réelle du caoutchouc naturel
- ρ_α : Masse volumique apparente de la phase α
- $\rho_{\alpha i}$: Masse volumique apparente du constituant i de la phase α
- $\Pi_{\alpha i}^{km}$: Partie déviatorique du tenseur de pression du constituant i de la phase α
- Φ^k : Flux d'entropie pour le milieu poreux
- Φ_s : Flux d'entropie pour un milieu monophasique
-

INTRODUCTION

Bien que déjà utilisé par les civilisations précolombiennes dans des buts religieux (offrandes, sacrifices), ludiques (ballons), guerriers et pharmacologiques, ce n'est qu'en 1736 que Charles Marie de La Condamine donne la première description scientifique du caoutchouc naturel. «Il croît dans la province d'Esmeraldas (émeraudes) un arbre appelé par les naturels "Hevé". Il en découle par la seule incision une liqueur blanche comme du lait qui se durcit et noircit peu à peu à l'air... Les indiens Maïnas nomment la résine qu'ils en tirent "Cahutchu", ce qui se prononce "caoutchouc"». Ce n'est que cent ans plus tard que le caoutchouc naturel connaîtra son plein essor grâce à Charles Goodyear (1840) qui découvrira (fortuitement) la vulcanisation, procédé qui confère au caoutchouc ses qualités de stabilité et de résistance à la chaleur et au froid.

Le caoutchouc naturel reste de nos jours un matériau utilisé dans la fabrication de nombreux produits manufacturés de grande consommation. Certaines de ces propriétés (élasticité, résistance à l'usure, faible échauffement,...), encore inégalées par le caoutchouc synthétique, en font un produit irremplaçable dans certains secteurs de l'industrie tels que: l'aéronautique et l'automobile (pneumatique d'avions et de poids lourds), la chirurgie (gants chirurgicaux) et la mécanique (courroies, joints d'étanchéité). En 1985, la production mondiale était de 4,2 millions de tonnes et la demande estimée pour l'an 2000 est de 6 millions de tonnes. La quasi totalité de la production est assurée par les pays d'Extrême-Orient (95%), alors que moins de 5% est produit par l'Afrique de l'ouest et 0,12 % par les pays d'Amérique du Sud.

Avant l'utilisation industrielle du caoutchouc naturel sous ces différentes formes, de nombreuses opérations de transformation du produit par des procédés chimiques, mécaniques et thermiques sont nécessaires. L'ensemble de ces traitements influence à des degrés divers la qualité du produit fini. L'usinage après récolte fait partie de ces traitements intermédiaires, coûteux en énergie; il englobe toute une série d'opérations: coagulation, laminage ou granulation et séchage.

Parmi ces opérations, le séchage consomme plus de 70 % de l'énergie totale, soit une consommation annuelle pour 1985 de 600 000 TEP. Cette importante dépense d'énergie s'explique d'une part par les conditions sévères imposées; la teneur en eau finale du produit sec ne doit pas dépasser en moyenne 0,7 %, et d'autre part; par la structure particulière du caoutchouc: sa faible perméabilité n'autorise qu'un processus lent de diffusion de l'humidité de l'intérieur du matériau vers sa surface. L'existence dans un lot de caoutchouc de parties imparfaitement séchées (Virgins) rend celui-ci inutilisable par les manufacturiers; le rejet du lot ou son retraitement contribuent aux pertes de matière et d'énergie liées à une mauvaise conduite du séchage. Ces considérations justifient les recherches entreprises pour une meilleure maîtrise des procédés de séchage.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire est axé sur le séchage des feuilles de caoutchouc naturel. Il est structuré en cinq parties:

La partie 0 fait l'état de la question sur le traitement du caoutchouc naturel et le séchage sous forme de feuille; elle débouche sur les propositions de l'étude qui sont développées dans les parties suivantes.

La partie 1 est consacrée à l'étude de la structure interne du caoutchouc naturel et à son évolution au cours du processus de séchage.

Dans la partie 2 la modélisation mathématique des transferts internes dans le caoutchouc naturel est abordée. Cette étude théorique débouche sur un modèle de séchage isotherme d'une feuille de caoutchouc naturel.

Dans la partie 3 une étude expérimentale est développée pour vérifier la loi de transport de l'eau adoptée dans la partie 2 et mesurer le coefficient de transport qui apparaît dans cette loi.

La partie 4 peut être considérée comme une synthèse des parties 1, 2 et 3; les résultats théoriques et expérimentaux sont utilisés pour simuler le séchage d'une feuille de caoutchouc naturel. Les résultats de la simulation sont confrontés aux cinétiques expérimentales de séchage de feuilles de caoutchouc.

PARTIE Q

**TRAITEMENT ET SECHAGE DU CAOUTCHOUC
NATUREL-ETAT DE LA QUESTION-
PRESENTATION DE L'ETUDE.**

Pour situer les propositions de l'étude, nous présentons tout d'abord un état de la question sur:

- le **traitement** du caoutchouc naturel,
- le **séchage** de ce produit sous forme de feuilles.

A. LE TRAITEMENT DU CAOUTCHOUC NATUREL

Le traitement du latex comprend une série d'opérations qui influencent à des degrés divers la qualité du produit. Il existe de nombreuses techniques de transformation du latex; on se borne à décrire celles qui nous paraissent les plus importantes et les plus habituellement mises en œuvre.

S.1 LE LATEX

Avant de traiter de l'ensemble des procédés de transformation du latex, on donne une description sommaire de la composition du latex et de ses différents constituants. La physiologie du latex est un vaste sujet d'étude qui a donné lieu à une importante littérature. Nous abordons ici les principaux aspects; pour plus de précision on se reportera aux ouvrages spécialisés de LEBRAS ¹ et COMPAGNON ².

Le latex est produit par les couches laticifères de l'Hevea brasiliensis, arbre des régions inter-tropicales. Une saignée pratiquée dans l'écorce laisse s'écouler le latex (Photo 1-1). C'est un liquide blanc et opaque qui se présente sous la forme d'une dispersion colloïdale de globules de caoutchouc en suspension dans un liquide aqueux, appelé communément sérum. Le latex est composé en moyenne de 25% à 55% d'hydrocarbure de caoutchouc, de 40 à 70% d'eau et de 5% de substances diverses désignées par l'expression: "éléments non caoutchouc". Ces "non caoutchouc" se trouvent soit en dispersion ou en solution dans le sérum, soit liés aux globules de caoutchouc. Cette composition est sujette à des variations qui peuvent être liées ou non au matériel végétal (nature clonale, influence climatique, etc...).

1. Les particules de caoutchouc dans le latex

Les particules de caoutchouc (Photo 1-2) qui constituent la phase dispersée du latex se présentent sous forme sphérique, ovoïde ou pyriforme ³. Leur dimension est variable, et comprise en moyenne entre 0,02 µm et 6 µm. La composition d'une particule de caoutchouc est approximativement de 86% d'hydrocarbure de caoutchouc, 1% de protéines, 3% de lipides et 10% d'eau ⁴. Ces particules sont entourées d'une couche périphérique phospholipoprotéique ⁵ adsorbée à l'interface caoutchouc-eau (Photo 1-3). Cette couche protidique assure la stabilité des globules de caoutchouc et la persistance du comportement colloïdal du latex. Cette enveloppe, qui a pu être séparée du reste de la particule de caoutchouc (Photo 1-4), peut être considérée comme une membrane ⁶.

[1] LE BRAS J. (1958, 2, 435 p.)

[2] COMPAGNON P. (1986, 2, 595 p.)

[3] DICKENSON P.B. (1964, 2, p.52)

[4] COMPAGNON P. (1986, 2, p.325)

[5] GOMEZ J.B. et SUBRAMANIAM A. (1985, 3, p.514)

[6] GOMEZ J.B. et SUBRAMANIAM A. (1985, 3, p.510)



(Cliché Vermeret).

PHOTO 1-1: Saignée au couteau sur l'hévéa. D'après
COMPAGNON P. (1986,2,p.248).

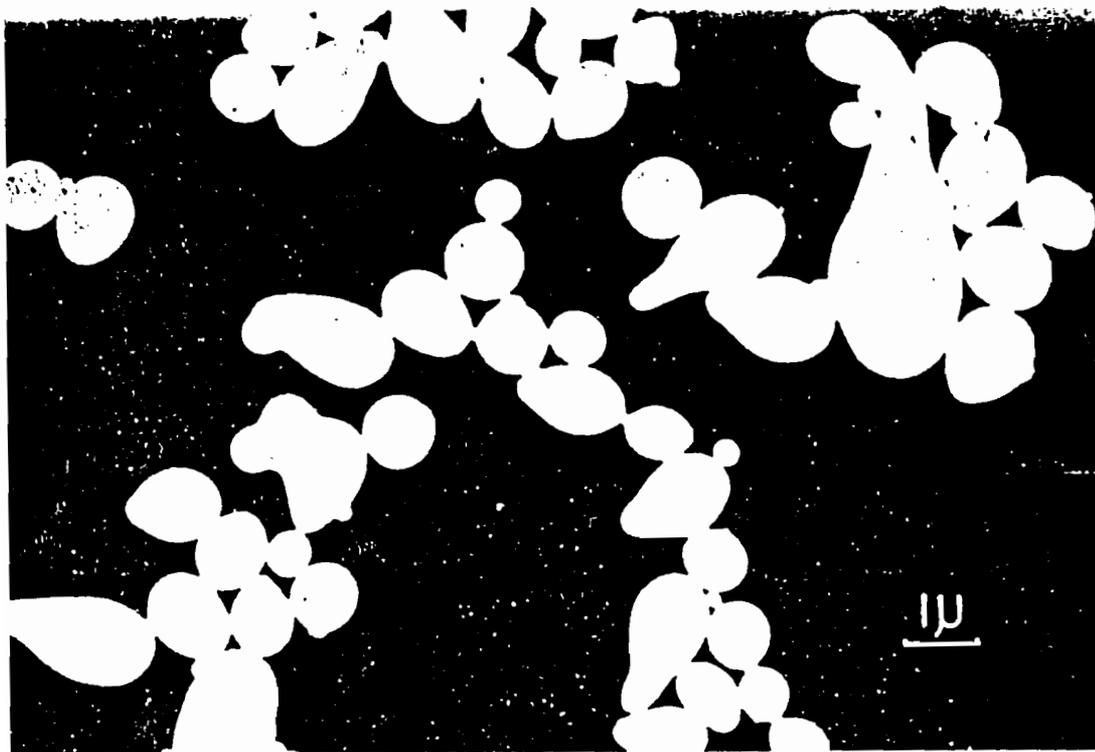
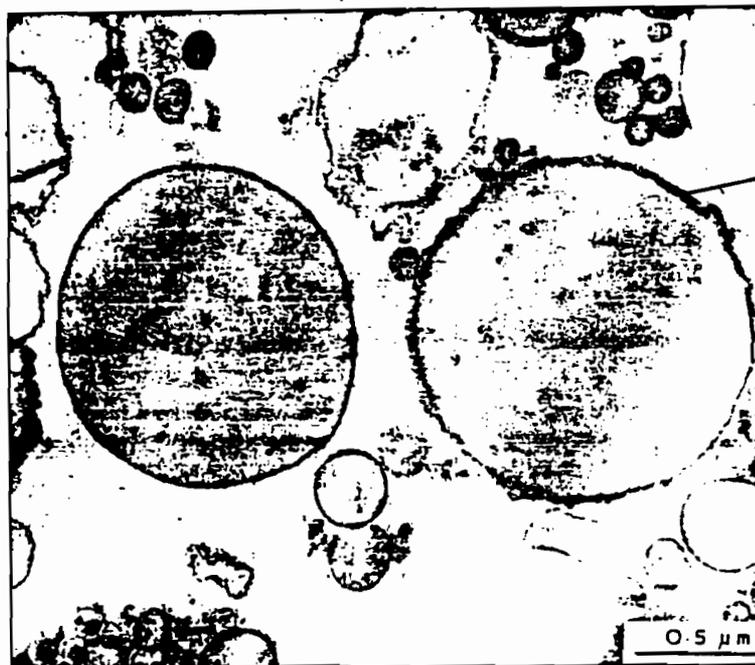


PHOTO 1-2 : Particules de caoutchouc dans le latex.
D'après DICKENSON P.B. (1964,2).



Membrane
phospholipoprotéique

PHOTO 1-3 : Particules de caoutchouc dans le latex. mise en évidence des "membranes" phospholipoprotéiques entourant les particules. D'après GOMEZ J.B. et SUBRAMANIAM A. (1985,3,p.514).

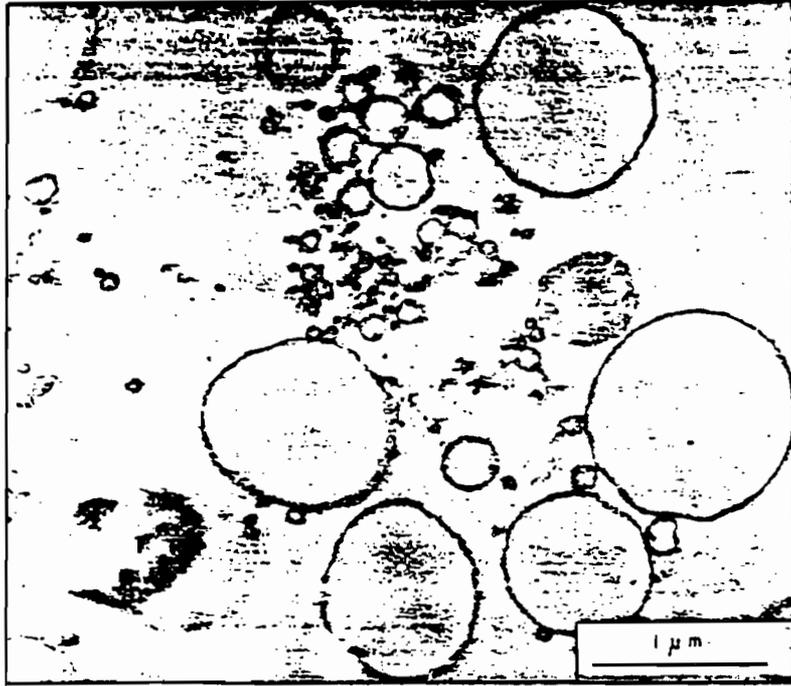


PHOTO 1-4: Membranes dissociées de leurs particules
de caoutchouc. D'après GOMEZ J.B. et
SUBRAMANIAM A. (1985, 3, p.510).

La teneur en caoutchouc du latex est caractérisée par son DRC (Dry Rubber Content) qui est défini comme la concentration en masse du caoutchouc dans le latex. Le DRC est généralement compris entre 30 et 50% ; il varie avec l'origine clonale, les conditions climatiques, l'âge des cultures,....

2. Le sérum

Le sérum est une phase aqueuse constituée d'eau et d'"éléments non caoutchouc" dont la composition ¹ (tableau 1-1) couvre le large spectre des constituants habituels de la matière vivante. En plus des éléments cités précédemment, le sérum peut contenir toutes sortes d'impuretés (sable, débris végétaux,...) résultant de la contamination lors de la collecte et de l'usinage.

3. La préservation du latex

Le latex est un milieu biochimique très instable susceptible de se modifier et de coaguler rapidement. Pour conserver le latex sous sa forme liquide on utilise le plus souvent une solution aqueuse d'ammoniaque. Le taux de dilution de l'ammoniaque dans le latex dépend principalement de son utilisation ultérieure. Il est compris entre 1g. et 7g. par litre de latex suivant la durée de préservation envisagée.

S.2 L'USINAGE

L'usinage du caoutchouc consiste en un ensemble d'opérations permettant de transformer le latex, issu des plantations, en un produit commercialisable et utilisable par les manufacturiers. Le tableau 1-2 donne une représentation schématique des opérations d'usinage conduisant aux divers types de caoutchouc commerciaux. Les opérations d'usinage sont multiples; elles peuvent schématiquement être regroupées en trois phases:

- la coagulation,
- le traitement mécanique et le nettoyage,
- le séchage.

On présente figures 2-1 et 2-2 les procédés de préparation des feuilles fumées et des granulés. C'est principalement sous ces deux formes que le caoutchouc naturel est commercialisé.

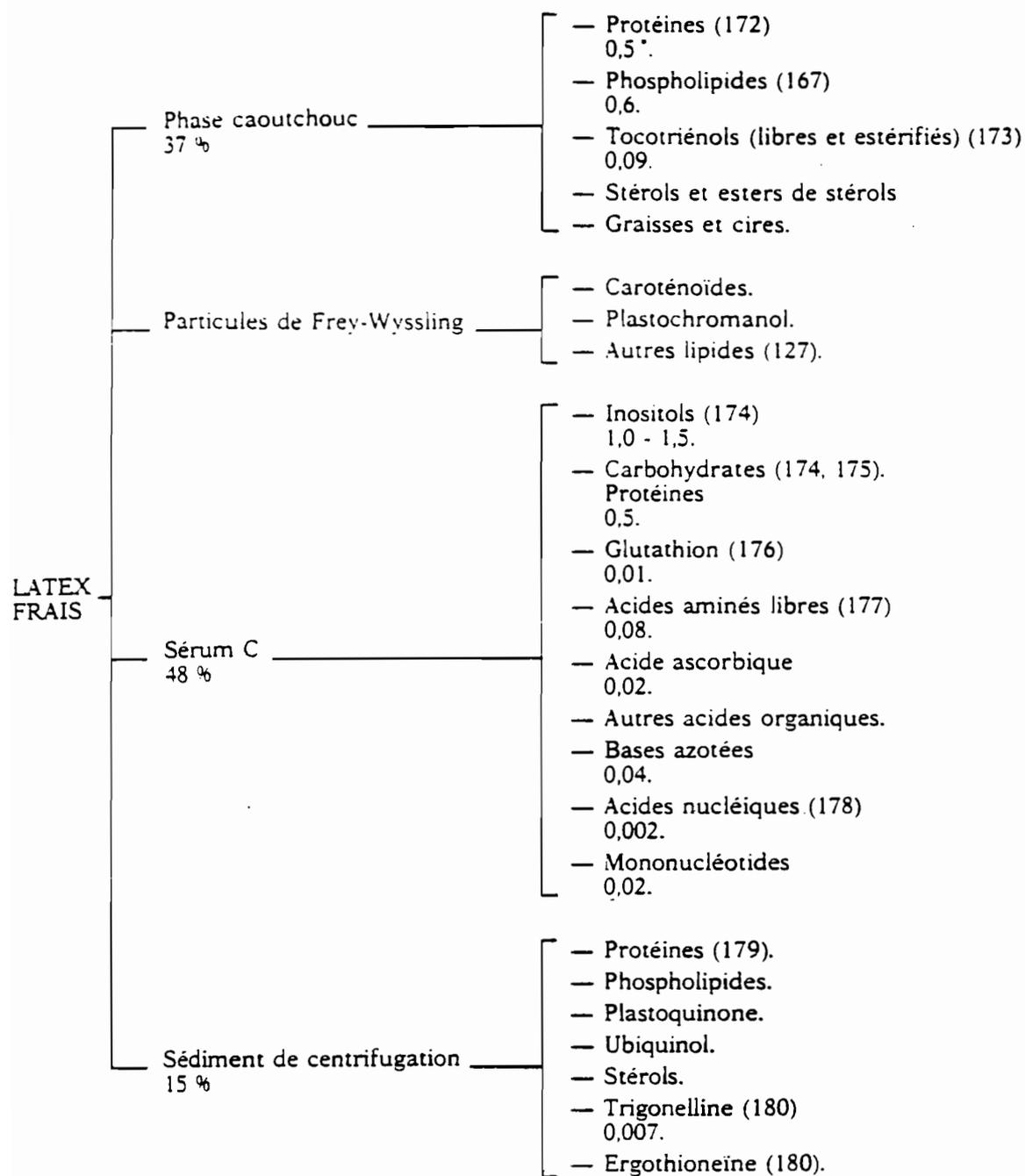
1. La coagulation

Avant toute opération de coagulation le latex est homogénéisé, puis dilué afin d'obtenir un DRC de référence généralement compris entre 12 et 16%. La coagulation peut être définie comme le procédé conduisant à la séparation des deux principales phases du latex: le coagulum et le sérum. Cette coagulation se produit sous l'effet d'une neutralisation de la charge des globules ou par destruction de leurs enveloppes protidiques.

Deux formes de coagulation existent, une coagulation naturelle et spontanée due à une activité biochimique se développant lors de la maturation du latex et une coagulation artificielle par addition d'acide, d'alcool ou d'acétone dans le latex. Dans le cas de la coagulation à l'acide qui sera adoptée dans la suite de cette étude, la quantité d'acide à ajouter pour réaliser la coagulation doit être précise, afin que se produise dans un intervalle de temps requis une agglomération de tous les globules de caoutchouc. La coagulation se produit pour un pH du latex compris entre 3 et 6,4 (Fig. 2-3) ². Dans la pratique, le pH généralement adopté varie entre 4 et 5,2 suivant la consistance du coagulum désirée. Après addition d'acide, un temps de maturation compris entre 12 et 24 heures est nécessaire pour obtenir un coagulum compact séparé d'un sérum clair.

[1] ARCHER et al. (1969, 1)

[2] LE BRAS J. (1958, 2)



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

TABLEAU 1-1 Les constituants non caoutchouc du latex d'*Hevea brasiliensis*. D'après ARCHER et al. (1969,1).

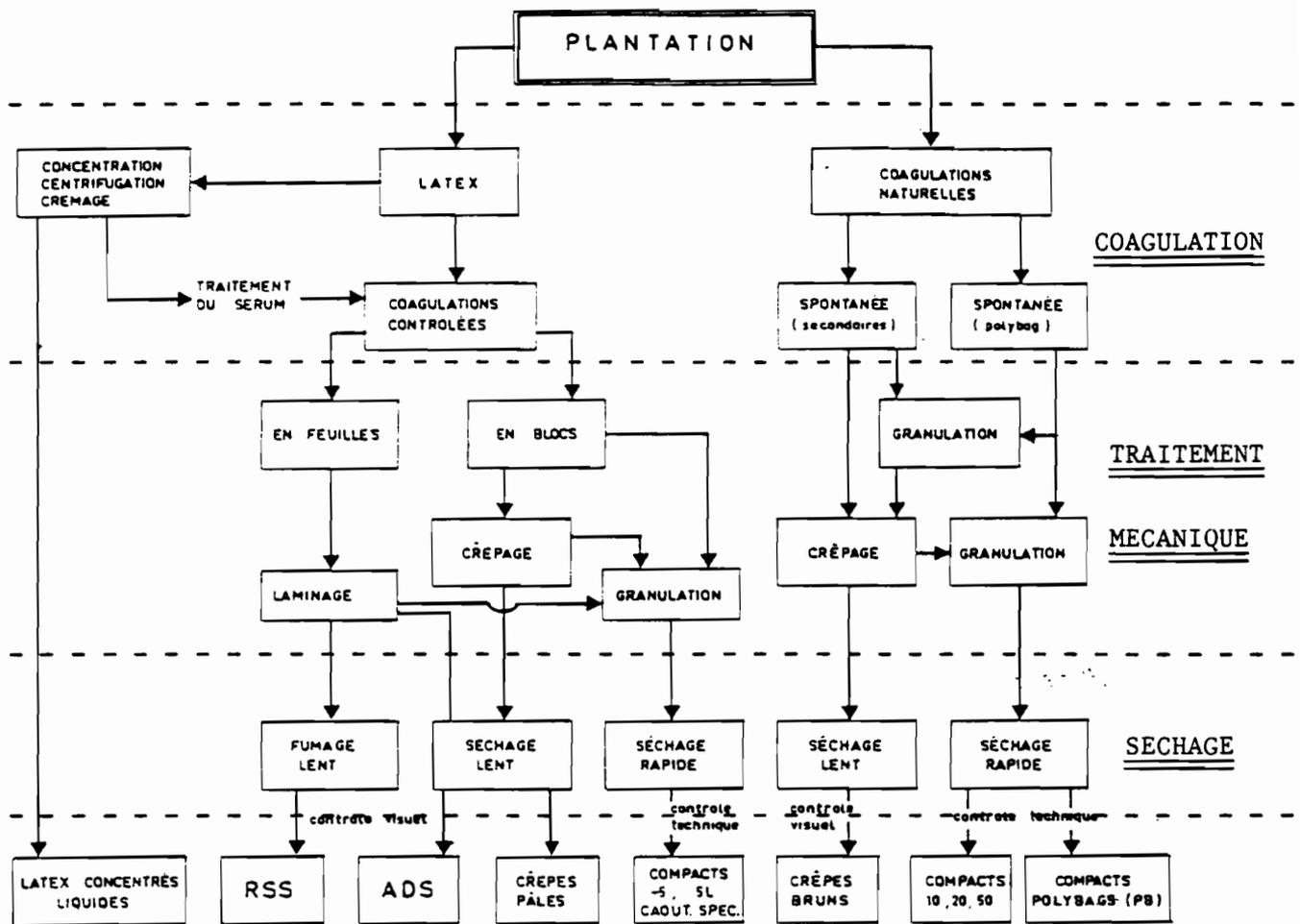


TABLEAU 1-2: Représentation schématique des opérations d'usinage conduisant aux divers types de caoutchouc commerciaux. D'après COMPAGNON P. (1986,2,p.362).

ADS: Air Dried Sheet

RSS: Ribbed Smoked Sheet

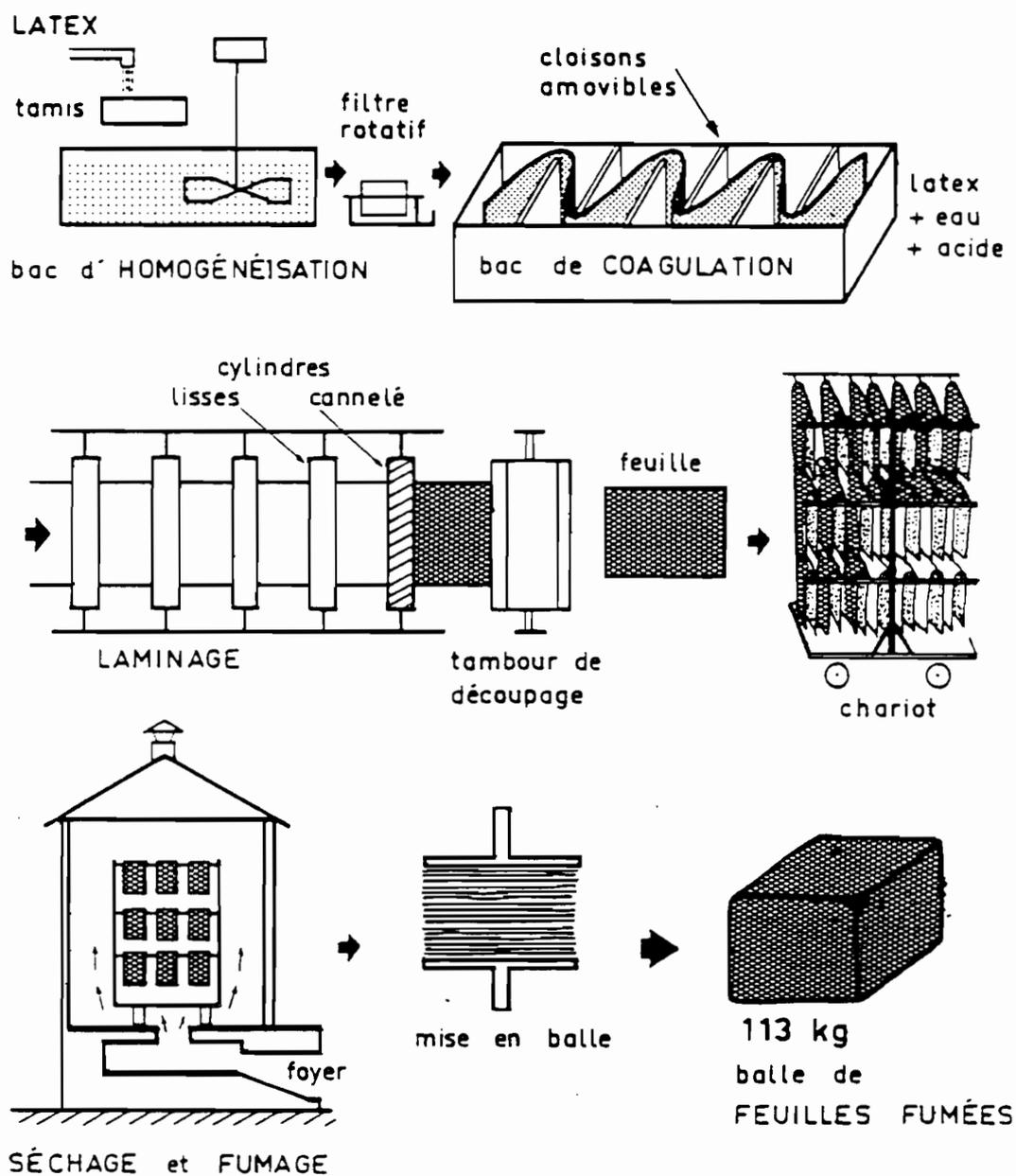


FIGURE 2-1: Schéma de préparation des feuilles fumées (RSS).
D'après COMPAGNON P. (1986, 2, p.365).

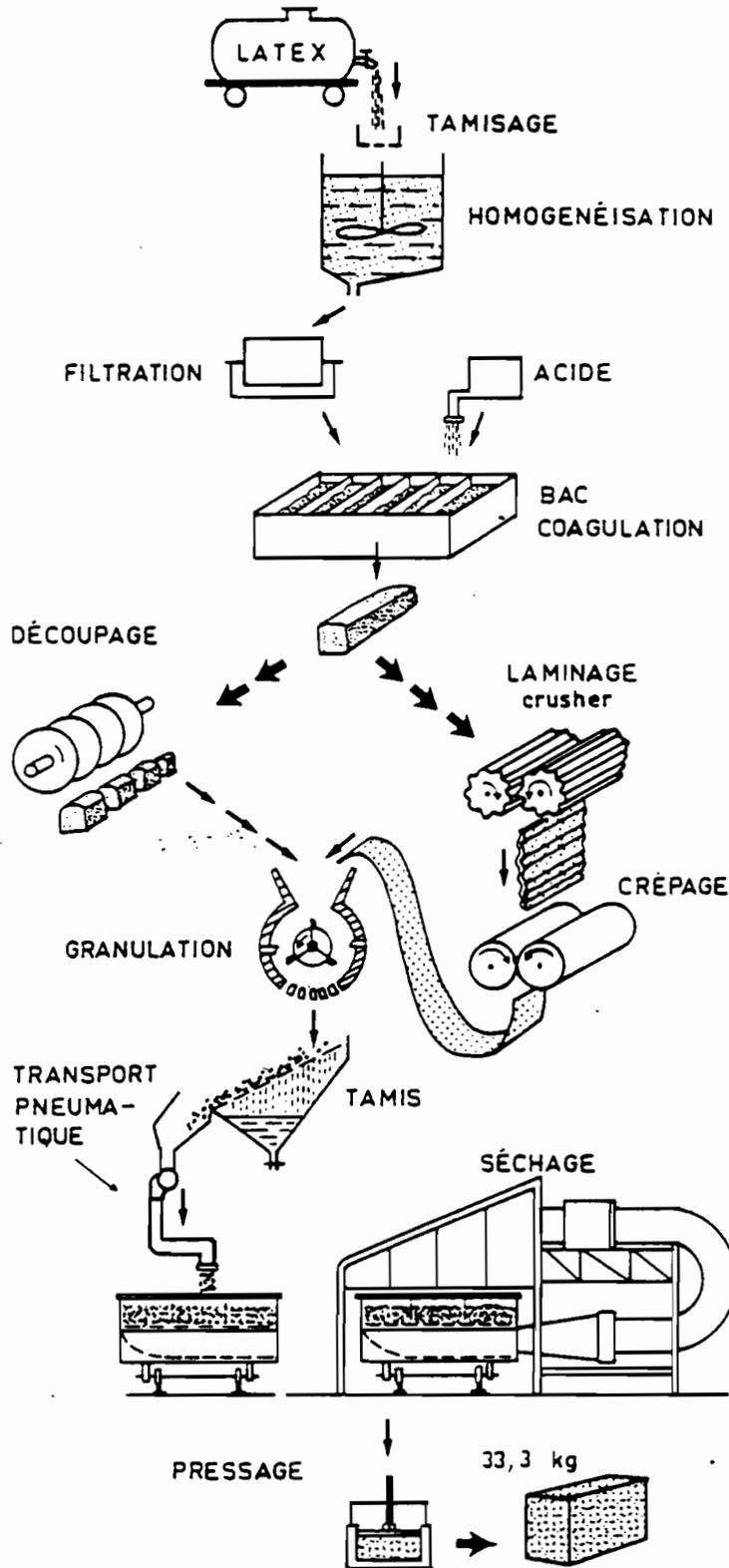


FIGURE 2-2: Préparation des granulés de caoutchouc.
D'après COMPAGNON P. (1986, 2, p.385).

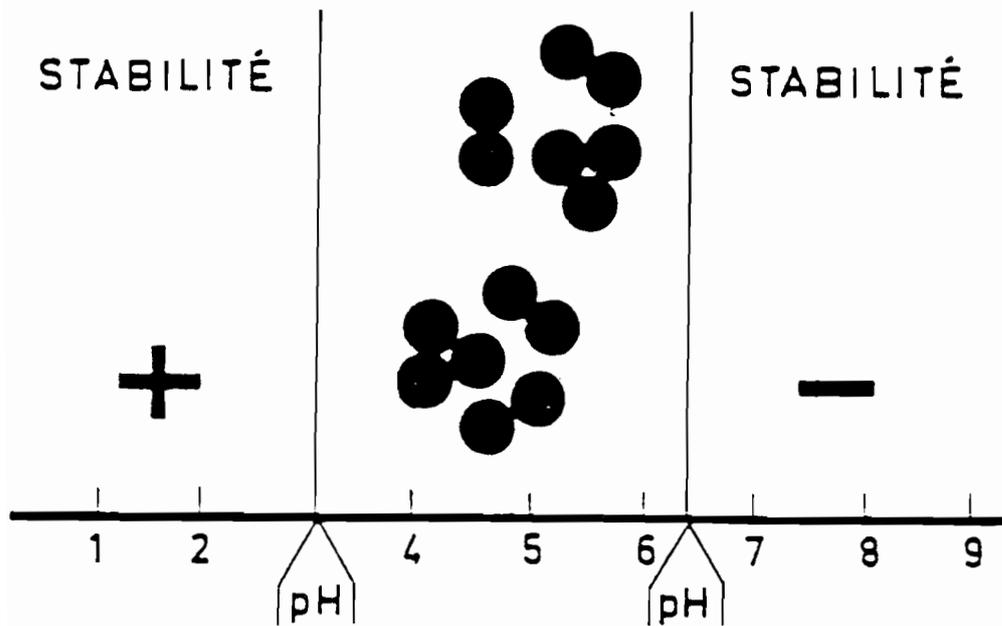


FIGURE 2-3: Influence du pH sur la coagulation du latex.
Zones de stabilité du latex suivant la valeur
du pH. Le dessin montre la zone d'agglomération
des particules située entre ces deux zones.
D'après LE BRAS J. (1958,2).

2. Le traitement mécanique

Le traitement mécanique du coagulum a pour but d'éliminer une partie du sérum sous l'effet d'un pressage. Il est associé à une opération de lavage intensif du coagulum qui permet d'éliminer une grande partie des "éléments non caoutchouc" les plus solubles. Le traitement mécanique se réduit à trois opérations qui peuvent être réalisées conjointement ou séparément pour obtenir des feuilles, des crêpes ou des granulés.

a) Le laminage

L'opération de laminage consiste à faire passer sous un courant d'eau un coagulum entre deux cylindres tournant à la même vitesse. Pour obtenir des feuilles de faibles épaisseurs (2 à 3 mm), il est nécessaire d'effectuer plusieurs passages en diminuant chaque fois la distance entre les cylindres. Dans les installations industrielles on utilise le plus souvent un train de laminoir, dit en "cascade", comportant quatre à six paires de cylindres à serrage progressif.

Pour rendre compte de l'intensité du laminage, on définit le paramètre MR (Machining Ratio) comme étant le rapport entre l'espacement des rouleaux du laminoir et l'épaisseur du coagulum en entrée.

b) Le crêpage

Après le laminage où le coagulum est soumis à un simple essorage, le crêpage a pour effet de broyer et de déchiqueter le coagulum. Cette opération réalisée sous un fort courant d'eau a pour but d'éliminer massivement les impuretés ("non caoutchouc" solubles, sels minéraux et les substances organiques). Ce procédé est préféré au laminage dans les cas de caoutchouc de qualité secondaire, issu d'une coagulation naturelle et comportant une forte proportion d'impuretés. Les crêpes obtenues ont une épaisseur de l'ordre du centimètre.

c) La granulation

La concurrence sévère des caoutchoucs synthétiques ont amené les industriels à mettre au point vers les années 60 un procédé d'usinage permettant une économie de main d'oeuvre et d'énergie. Cette nouvelle technique consiste à usiner le caoutchouc sous forme de granulés faciles à manipuler et permettant des températures de traitement plus élevées lors du séchage. L'usinage consiste à fractionner des pains de coagulum dans un granulateur après les avoir découpés et/ou laminés et crêpés (Fig. 2-2). La taille des granulés peut être variable, elle est en moyenne de l'ordre de 1 à 2 centimètres.

3. Le séchage

Du fait de sa structure, le caoutchouc naturel se prête mal aux techniques modernes de séchage par atomisation et par lit fluidisé. La méthode la plus répandue est le séchage thermique qui s'effectue suivant deux techniques. La première est rattachée à des systèmes d'usinage relativement anciens (feuilles et crêpes de caoutchouc) mais constitue encore 60% de la production mondiale. La seconde est rattachée à des systèmes d'usinage plus récent (granulés de caoutchouc) et correspond au reste de la production mondiale.

Il convient de préciser que les contraintes de séchage imposées par les manufacturiers sont particulièrement sévères: la teneur en eau requise doit être inférieure à 0,5% et le caoutchouc sec ne doit pas présenter de virgins*. Ces contraintes qui sont à l'origine des refus de matière, justifie le soin à apporter au processus de séchage.

***virgins**: Les virgins sont des zones de matière humide vraisemblablement entourées de caoutchouc parfaitement compact, qui ne disparaissent pas après déshydratation. Ils apparaissent sous la forme de parties opaques, visibles lorsqu'on regarde la feuille par transparence.

a) Les feuilles et les crêpes

Le séchage des feuilles de caoutchouc naturel s'effectue sur une durée de plusieurs jours à des températures modérées ne dépassant pas 70 °C pour éviter les déformations et ruptures des feuilles sous l'action de leur propre poids. Le séchage des feuilles nécessite une procédure bien définie dont les étapes successives pour des épaisseurs de feuilles de l'ordre de 3,5 mm et de teneur en eau initiale de l'ordre de 50% sont les suivantes ¹:

- un égouttage à l'air libre durant 6 heures environ;
- un séchage à l'air chaud (éventuellement air chaud + fumée) pendant un jour à 45 °C avec une faible ventilation;
- une élévation de température de l'air à 55 °C, le deuxième jour, tout en diminuant la ventilation;
- une élévation de la température de l'air à 65-70 °C, le troisième et quatrième jours, avec une ventilation pratiquement nulle.

La conduite du séchage des crêpes s'effectue à des niveaux de températures plus faibles ne dépassant pas 45 °C afin d'éviter que, sous leurs propres poids, elles se déforment et finissent par se rompre. Ce niveau de température impose un temps de séchage plus long, pouvant aller jusqu'à 12 jours pour les crêpes les plus épaisses.

Le système de séchage des feuilles ou des crêpes présente certains inconvénients. Il nécessite une manutention importante et de nombreuses chambres de séchage qui occupent une surface au sol relativement élevée.

b) Les granulés

Après les opérations de granulation, les granulés sont disposés dans des paniers ou sur des supports continus perforés. Le séchage dure en moyenne trois heures à des températures comprises entre 105 °C et 110 °C. Ce système de séchage facilite la manipulation du produit sec et correspond à une technique de séchage plus répandue dans le milieu industriel. Pour un rendement similaire au séchoir à feuilles, ces séchoirs occupent une surface au sol moins importante ce qui implique des investissements à la construction plus faible. Cependant certains inconvénients apparaissent dans ce procédé, on peut citer:

- la dispersion des dimensions des granulés à l'intérieur du panier, qui entraîne une hétérogénéité du séchage;
- l'apparition d'agglomérats de granulés de caoutchouc devenus collants à ce niveau de température. Ces agglomérats sont à l'origine de la formation de virgins.

c) Consommation énergétique du séchage

Le tableau ci-dessous donne les consommations comparées pour différents procédés de séchage ²:

[1] LEVEQUE M. (1982, 1, p.112)

[2] LEVEQUE M. (1982, 1, p.113)

Chauffage	Bois		Fuel	
	Stère de bois/tonne de caoutchouc naturel sec	Thermie/tonne d'eau évaporée	litre de fuel/tonne de caoutchouc sec	Thermie/tonne d'eau évaporée
Cas 1	1 à 1,5	1400 à 2100	135 à 200	1200 à 1700
Cas 2			70	600
Cas 3			200	1700
Cas 4			80	700

Cas 1: Feuilles issues de latex coagulé par acidification

Cas 2: Granulés issus de latex coagulé par acidification

Cas 3: Crêpes issus de latex coagulé spontanément

Cas 4: Granulés issus de latex coagulé spontanément

S.3 LE CAOUTCHOUC CRU

Après ces différentes opérations d'usinage, le caoutchouc cru ou caoutchouc sec est soumis à une série de test afin de déterminer son niveau de qualité. Dans la pratique industrielle, des analyses systématiques des propriétés physiques (plasticité, viscosité,...) et de la composition du caoutchouc cru sont réalisées. Les valeurs ci-dessous donnent des ordres de grandeur de sa composition ¹:

Constituants	Composition moyenne	Valeurs extrêmes
Hydrocarbure caoutchouc	94 %	
Extrait acétonique	2,5 %	1,5 à 5 %
Protéines	2,5 %	1,6 à 3 %
Cendres	0,3%	0,2 à 0,5 %
Matières volatiles	0,5%	0,3 à 1 %

[1] COMPAGNON P. (1986, 2, p.330)

L'étude présentée dans ce mémoire est essentiellement axée sur le séchage du caoutchouc naturel sous forme de feuilles. Avant de proposer plus précisément les objectifs des recherches, nous présentons l'état de la question du séchage de ce produit sous forme de feuilles. Cet état de la question est structuré de la manière suivante:

- Cinétiques de séchage;
- Structure interne, isotherme de désorption du caoutchouc naturel au cours du séchage;
- Modélisation des transferts internes lors du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel;
- Mécanismes de transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel et coefficient de transport.

B. SECHAGE DES FEUILLES DE CAOUTCHOUC NATUREL-ETAT DE LA QUESTION

S.4 CINETIQUE DE SECHAGE

Sur la figure 4-1 qui représente la variation de la vitesse de séchage ($d\bar{w}/dt$) en fonction de la teneur en eau moyenne (\bar{w}), on distingue deux périodes caractéristiques¹:

- une période de séchage à vitesse constante, pour \bar{w} supérieur à \bar{w}_{c1} , appelé premier point critique;
- une période de séchage à vitesse décroissante au dessous de \bar{w}_{c1} . Cette période est elle même constituée par deux phases:
 - la première dite "intermédiaire" ou encore "période de séchage à surface non saturée"*,
 - la seconde dite "diffusionnelle". Le passage entre ces deux phases est caractérisé par un deuxième point critique correspondant à une teneur en eau moyenne \bar{w}_{c2} .

1. Période de séchage à vitesse constante

Durant la période à vitesse constante on admet que la surface de la feuille de caoutchouc naturel est saturée en sérum². On peut assimiler cette période à l'évaporation d'un film d'eau sur une surface plane. La vitesse d'évaporation dépend des dimensions de la feuille et des paramètres aérodynamiques et thermodynamiques de l'air asséchant. Durant cette période, les

* unsaturated surface drying period

[1] PIDDLESSEN (1937, 1, p.117)

[2] PIDDLESSEN (1937, 1, p.118)

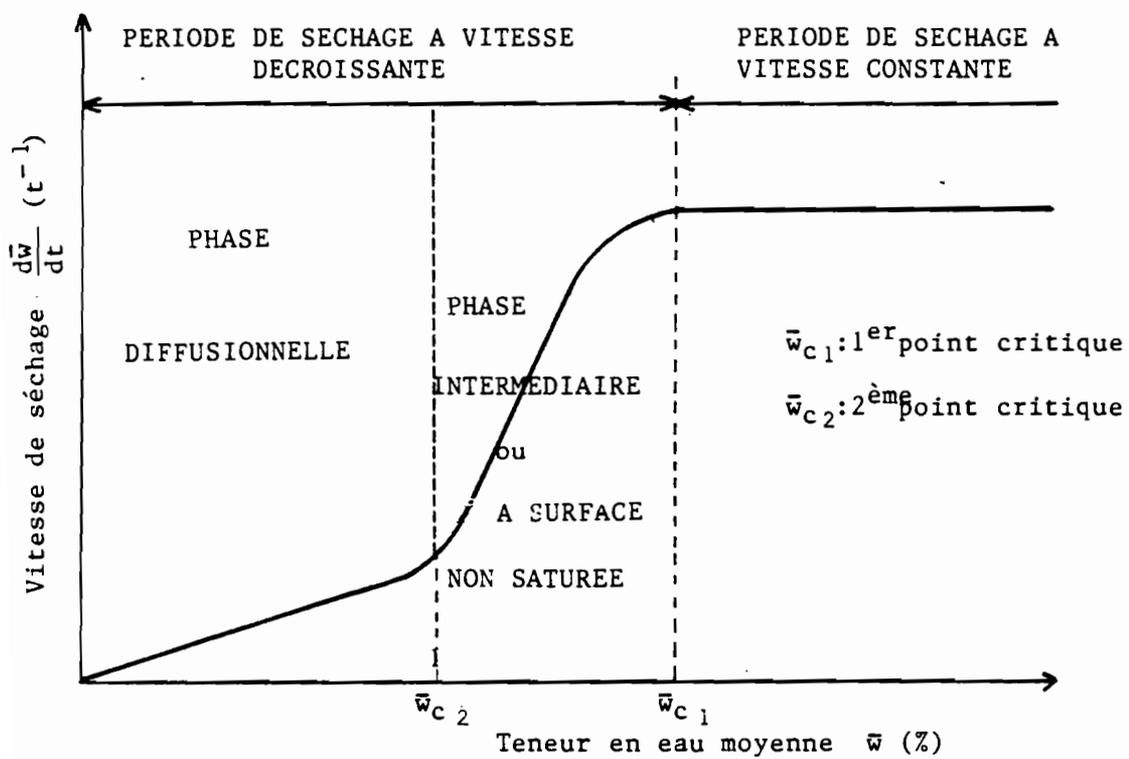


FIGURE 4-1: Différentes périodes de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel.

apports de chaleur au film d'eau équilibrent l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau; le séchage est isenthalpique. Pendant la période à vitesse constante, il a été montré expérimentalement que la température de la feuille est égale à la température du thermomètre humide ^{1, 2} (Palier AB de la figure 4-2). La durée de cette période est inférieure à 10% du temps total du séchage.

Ce mécanisme de séchage suppose que la surface de la feuille soit constamment alimentée par les transferts internes d'eau pour maintenir la saturation en surface. Parmi les mécanismes internes de transfert de l'eau, on doit mentionner l'existence d'un phénomène propre au caoutchouc naturel: la synérèse. Il s'agit d'une exsudation spontanée du sérum contenu dans le coagulum sous l'action d'une contraction de la structure qui se manifeste dès la coagulation et qui se poursuit après le laminage.

GALE [3] étudie les pertes par synérèse en plaçant des échantillons en atmosphère saturée, annulant ainsi les pertes par évaporation. Il soumet ces échantillons à une température ambiante de 29°C pendant une première période de 2 heures, puis, pendant une seconde période, il augmente la température ambiante à 60°C pour la moitié de ces échantillons, tandis que les autres restent à 29°C (Fig. 4-3). Pour des feuilles laminées avec un MR de 0,032, il trouve entre 11 et 19% de perte d'eau pendant la première période. Après 2h 30 en seconde période, la perte d'eau supplémentaire est comprise entre 2,9 et 3,6% à 29°C et entre 9,2 et 11,1% à 60°C. Il conclut que la synérèse joue un rôle primordial dans les transferts pendant la phase à vitesse constante et que ce phénomène est activé par la température. Il observe que la teneur en eau d'équilibre atteinte après la synérèse dépend des conditions initiales imposées (MR, pH de coagulation, température de l'air asséchant).

La période à vitesse constante, bien que limitée dans le temps, joue un rôle important dans la suite de l'opération de séchage. Une trop forte température provoque l'apparition d'une croûte imperméable en surface qui ralentit les transferts d'eau du cœur de la feuille vers l'extérieur. Une humidité relative trop élevée (>90%) peut entraîner l'apparition de moisissures ⁴.

2. Période de séchage à vitesse décroissante

Les figures 4-4 ² et 4-5 ⁵ sont caractéristiques de l'évolution de la vitesse de séchage pendant la période à vitesse décroissante. Ces figures mettent clairement en évidence:

- la phase appelée "séchage à surface non saturée";
- la phase dite "diffusionnelle".

a) Phase de "séchage à surface non saturée"

Il existe peu de résultats sur cette phase de séchage. On peut penser ⁶ que la surface de la feuille n'est plus entièrement saturée. La décroissance rapide de la vitesse devrait être en relation directe avec la diminution de la fraction de la surface de la feuille entièrement saturée. L'apparition du deuxième point critique, pour une teneur en eau de l'ordre de 10% (\bar{w}_{c2} sur les figures 4-4 et 4-5) correspondrait à une surface de feuille entièrement sèche qui marque le début de la phase diffusionnelle.

b) Phase "diffusionnelle"

La phase diffusionnelle est caractérisée par une très faible vitesse de séchage (Fig. 4-4 et 4-5). Les premières contributions concernant l'étude des mécanismes de séchage en phase diffusionnelle ont permis d'établir expérimentalement une relation de proportionnalité

[1] GALE (1959,1,p.45)

[2] BUDIMAN (1973,1,p.40)

[3] GALE R.S (1959,1,p.47)

[4] THOMAS A. (1943,1,p.24)

[5] COUSIN B. (1987,1)

[6] PIDDLES DEN (1937,1,p.119)

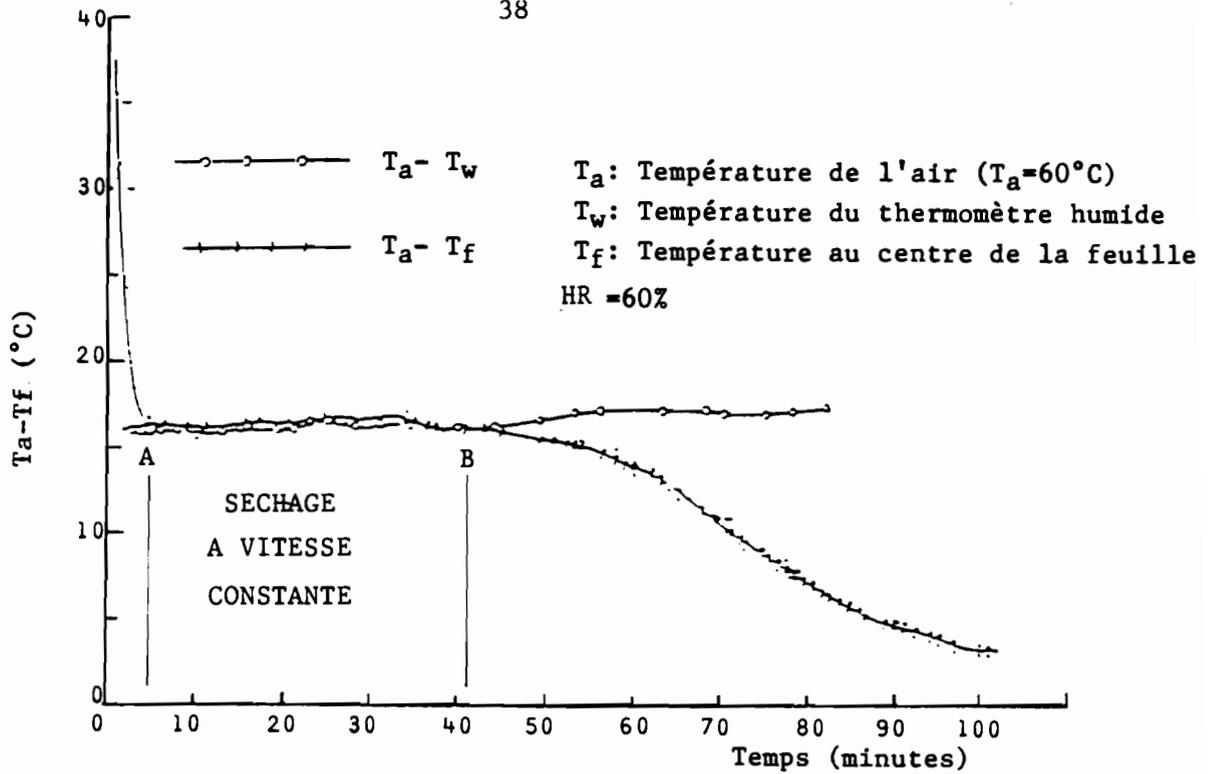


FIGURE 4-2: Variation de la différence de température $T_a - T_f$ en fonction du temps de séchage. D'après GALE R.S. (1959, 1, p.44).

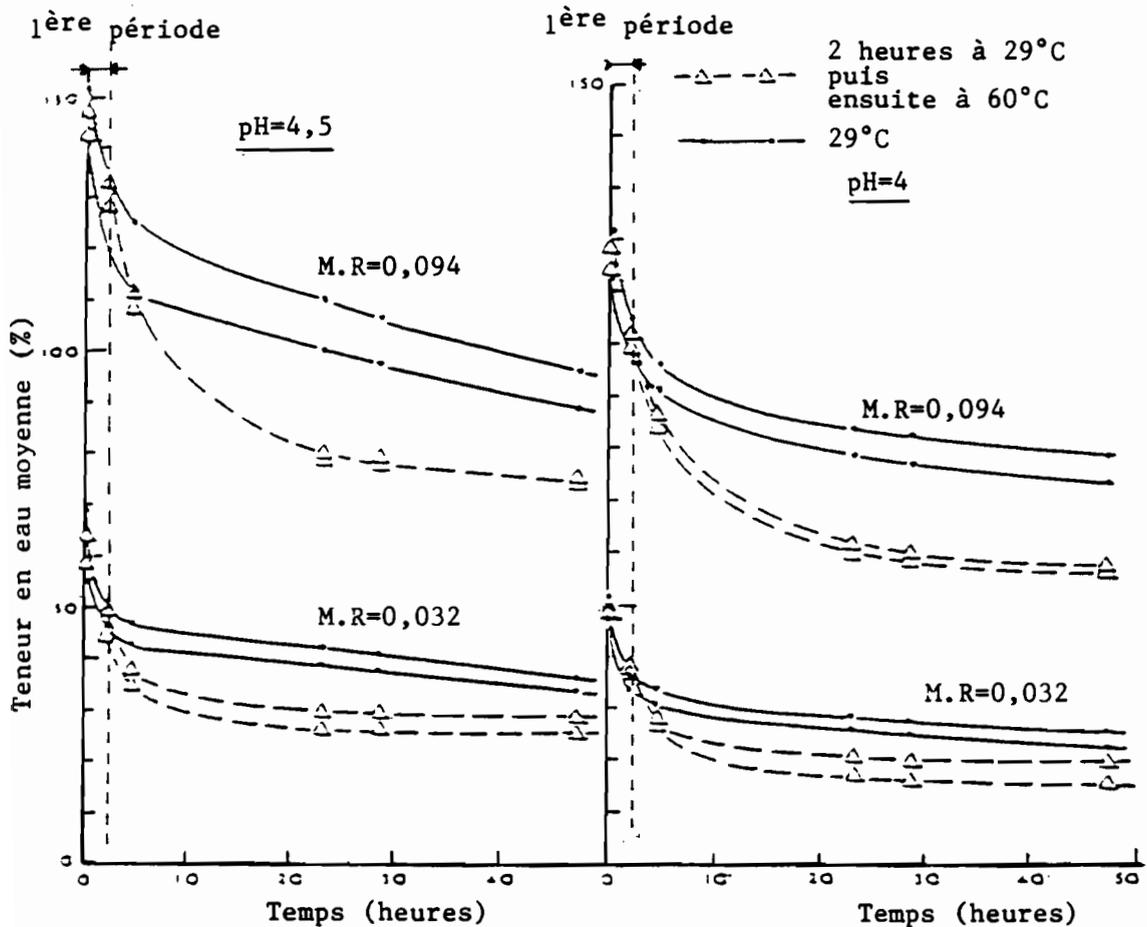


FIGURE 4-3: Perte d'eau par synérèse de feuilles de caoutchouc naturel. D'après GALE R.S. (1959, 1, p.47).

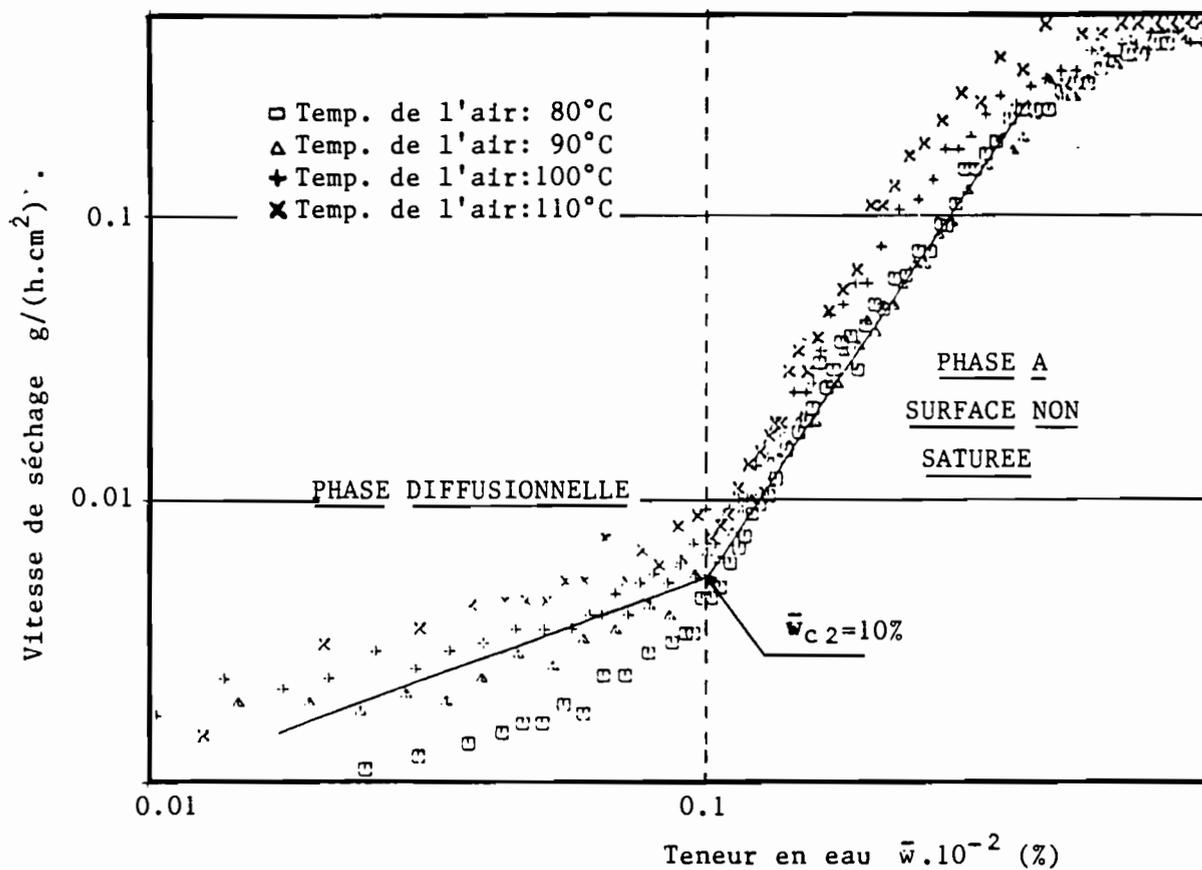


FIGURE 4-4: Différentes phases de séchage durant la période à vitesse décroissante. D'après BUDIMAN S. (1973 1)

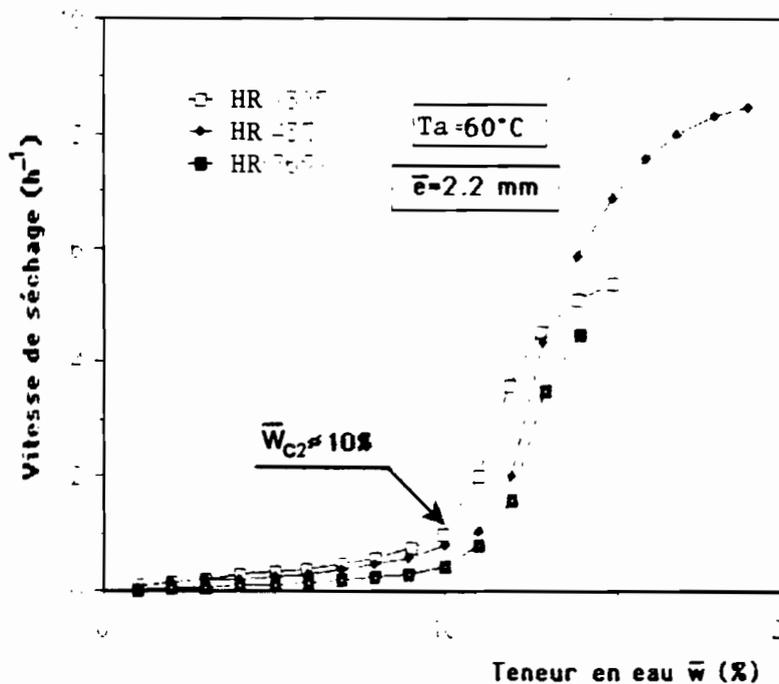


FIGURE 4-5: Différentes phases de séchage durant la période à vitesse décroissante. D'après COUSIN B. (1987, 1, pp. 35-37).

entre le temps de séchage et le carré de l'épaisseur des feuilles ¹. Cette relation de proportionnalité qui correspond à une approche théorique de type FICK ² laisse supposer que les transferts internes règlent les mécanismes de séchage et que ces transferts sont de types diffusionnels.

Il est remarquable de constater que les travaux en notre connaissance ^{3,4,5,6} (et ceci sera confirmé par nos travaux) situent aux environs de 10% de teneur en eau le début de la phase diffusionnelle pour des conditions expérimentales très différentes:

- origine du latex;
- mode de coagulation (pH, différents acides);
- taux de laminage (MR);
- conditions thermodynamiques et aérauliques du séchage.

Pendant la période diffusionnelle, les mécanismes internes de transfert sont les facteurs limitant du séchage. Des études **globales** ont été menées sur les principaux paramètres influençant le séchage du caoutchouc naturel en période diffusionnelle:

- épaisseur des feuilles;
- température et humidité relative de l'air.

* Influence de l'épaisseur des feuilles

En période diffusionnelle l'épaisseur des feuilles influe sur le temps de séchage suivant une relation du type ⁷:

$$t = B (\bar{e})^n \quad (4-1)$$

- t: temps de séchage pour passer de 15% à 0,7% de teneur en eau;
- \bar{e} : épaisseur moyenne de la feuille;
- B: constante.
- n: exposant

La figure 4-6 représente la variation de t en fonction de l'épaisseur pour différents couples de paramètres: température et humidité relative de l'air en échelle logarithmique. Le paramètre vitesse de l'air ayant peu d'influence sur la vitesse de séchage pendant la phase diffusionnelle, la constante B (ordonnée pour $\bar{e} = 1$) est définie pour chaque couple de valeurs, température et humidité relative de l'air. On constate sur ces figures, que ces deux paramètres n'ont pas d'influence significative sur la valeur de l'exposant n (pente des droites). La valeur moyenne de l'exposant n est égale à 2,096 pour le domaine exploré ($60^\circ\text{C} \leq T_a \leq 93^\circ\text{C}$; $25\% \leq \text{HR} \leq 70\%$; $0,7\% \leq \bar{e} \leq 15\%$). Cette valeur de l'exposant sensiblement égale à 2, conduit GALE [8], à considérer que les transferts sont régis par la loi de FICK à coefficient de diffusion indépendant de la teneur en eau pour des valeurs de celle-ci inférieure à 15%.

* Influence de la température et de l'humidité relative de l'air

L'influence de la température de l'air asséchant sur le temps de séchage peut être décrite en utilisant la relation d'ARRHENIUS. Cette relation conduit GALE [8] à exprimer le temps de séchage sous la forme:

[1] VAN HARPEN (1930, 1, p.104) [2] PIDDELSDEN J.L (1937, 1, p.127), (Le coefficient de diffusion étant supposé constant sur tout l'intervalle de teneur en eau)

[3] PIDDELSDEN J.H. (1937, 1, p.125)

[4] GALE R.S.(1959, 1, p.44)

[5] BUDIMAN S. (1973, 1, p.28)

[6] COUSIN B. (1987, 1, p.34)

[7] GALE R.S. (1962, 1, p.96)

[8] GALE R.S (1962, 1, p.97)

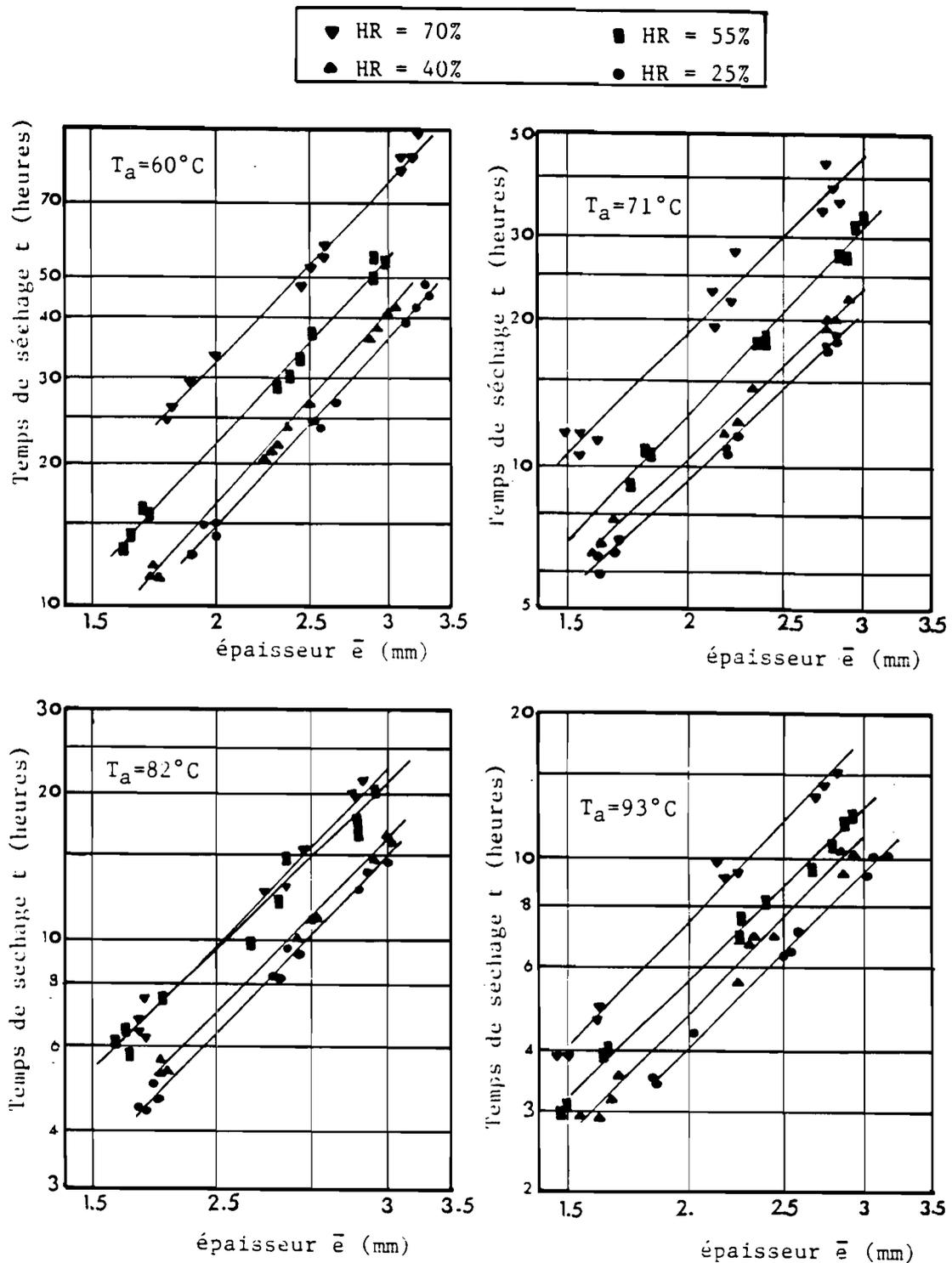


FIGURE 4-6: Influence de l'épaisseur des feuilles sur le temps de séchage, pour passer de $\bar{w} = 15\%$ à $\bar{w} = 0,7\%$, à température et degré hygrométrique de l'air fixés.

D'après GALE R.S. (1962, 1, p.96).

$$\tau_0 = C \exp\left(\frac{E_a'}{RT_a}\right)$$

ou:

$$\log \tau_0 = C' \left(\frac{1}{T_a}\right) + \log C \quad (4-2)$$

avec: τ_0 : temps de séchage pour une épaisseur e (mm) de la feuille;

C : constante pour une épaisseur donnée et pour HR donnée;

T_a : température de l'air;

R : constante des gaz parfaits;

E_a' : énergie d'activation de l'eau;

$C' = E_a' / (2,303 \cdot R)$.

La figure 4-7 représente la variation du temps de séchage d'une feuille de 2,5 mm en fonction de l'inverse de la température pour diverses humidités relatives de l'air. Cette figure vérifie la relation (4-2). Pour un intervalle d'humidité relative de l'air ($25\% \leq HR \leq 55\%$), la pente des droites semble identique et conduit à une valeur de l'énergie d'activation de l'eau:

$$E_a' = 9,5 \cdot 10^3 \text{ cal/mole ou } 39,7 \text{ J/mole}$$

Par contre pour une humidité relative de l'air de 70%, il semble que l'on obtienne une valeur différente de E_a' .

3. Déformations des feuilles de caoutchouc naturel

Les recherches effectuées sur les déformations du caoutchouc naturel se placent au niveau de la déformation globale de la feuille.

Lors du séchage, les feuilles de caoutchouc naturel se déforment; trois mécanismes majeurs interviennent dans ces déformations:

- la relaxation des contraintes dues au laminage;
- la variation de la teneur en eau au cours du séchage;
- la déformation de la feuille sous son propre poids.

Il est nécessaire pour une bonne exploitation des résultats de connaître les variations dimensionnelles des feuilles au cours d'une expérience de séchage. Les transferts par évaporation et diffusion sont influencés respectivement par les variations dimensionnelles de la surface et de l'épaisseur des feuilles de caoutchouc. Les seuls résultats connus à ce jour sont dûs à GALE¹.

Pour évaluer l'effet des relaxations des contraintes sur les dimensions de la feuille, GALE propose de supprimer les déformations créées au cours du séchage par les transferts par évaporation d'humidité et le poids de la feuille. Pour cela, les feuilles laminées ($MR = 0,032$) sont supportées horizontalement sur un plateau et exposées à une atmosphère saturée de vapeur d'eau. Des diminutions de 9% et 6% de la longueur et la largeur des feuilles sont constatées. Cette contraction a pour conséquence d'accroître de 17% l'épaisseur des feuilles.

Pour évaluer les variations de dimensions créées par les transferts d'humidité au cours du séchage, ce même auteur mesure la masse volumique des feuilles de caoutchouc en différents points du cycle de séchage et établit une relation entre la masse volumique de la feuille et sa teneur en eau. Cette méthode permet de déterminer un coefficient de retrait volumique de la

[1] GALE R.S. (1959, 1, pp. 39-43)

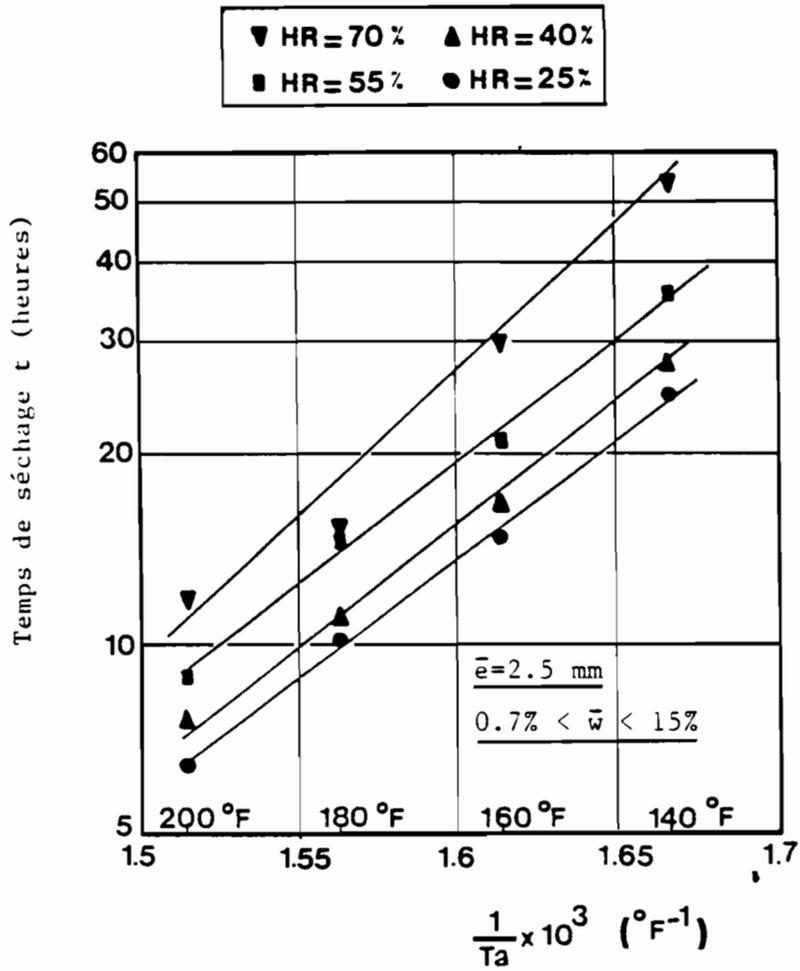


FIGURE 4-7: Influence de l'inverse de la température de l'air sur le temps de séchage pour différentes valeurs de l'humidité relative de l'air. D'après GALE R.S. (1962,1, p.98).

feuille.

D'après GALE, sous des conditions expérimentales rendant les déformations créées par le poids de la feuille négligeables, l'épaisseur de la feuille de caoutchouc laminé (MR = 0,032; teneur en eau initiale = 40%) augmente en moyenne de 5% sous l'action conjuguée des relaxations des contraintes dues au laminage et des transferts d'humidité au cours du séchage.

S.5 STRUCTURE INTERNE, ISOTHERME DE DESORPTION DU CAOUTCHOUC NATUREL AU COURS DU SECHAGE.

1. Structure interne du caoutchouc naturel

Peu de travaux concernant la description de la structure du caoutchouc naturel pendant le séchage ont été réalisés. A notre connaissance, les seules observations du caoutchouc naturel hydraté sont à attribuer à SOUTHORN¹. Pour ces observations, effectuées par microscopie électronique, les conditions de préparation des feuilles de caoutchouc étaient les suivantes:

- DRC (initial) = 38%;
- DRC de référence (après dilution) = 15%;
- coagulation à l'acide formique;
- MR (non précisé).

Après préparation, les feuilles sont égouttées et séchées à 50 °C pendant 24 heures. L'épaisseur moyenne des feuilles est de 3,3 mm et la teneur en eau moyenne à laquelle les observations sont réalisées est de 4,5 %. Différents blocs de caoutchouc (blocs a, b, c, d; Fig. 5-1) sont prélevés dans l'épaisseur de la feuille. Pour permettre l'observation, une préparation spécifique (fixation, inclusion et découpe) de ces blocs de caoutchouc est effectuée².

Les observations au microscope électronique de quatre régions de la feuille de caoutchouc naturel sont présentées photo 5-2. SOUTHORN observe dans la partie centrale de l'échantillon (zone opaque, photo 5-2), des "poches" d'humidité (parties sombres) piégées dans la masse solide sous l'effet de l'agglomération des globules de caoutchouc. Il compare cette structure à une dispersion d'un sérum dans du caoutchouc; configuration inversée par rapport à la structure originelle (dispersion de particules de caoutchouc dans le sérum, S.1-1). La photo 5-2 (a) correspond à une zone de "croûtage"³, zone proche de la surface du produit. On observe quelques "poches" d'humidité qui ne présentent aucune continuité apparente. Les particules de caoutchouc semblent avoir totalement fusionné entre elles et constituent une véritable "barrière" au transport interne de l'humidité. Ces "poches" sont orientées dans la direction du laminage; cette orientation est révélée par l'affaissement de la structure solide sous l'effet du transfert de l'humidité. Les photos 5-2 (b,c) présentent les zones intermédiaires. L'orientation des "poches" d'humidité disparaît au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de la feuille (photo 5-2 (c)). Cette photo ne permet pas d'affirmer qu'une communication entre les poches soit établie.

2. Isotherme de désorption

A température constante, l'équilibre thermodynamique entre l'eau contenue dans un milieu humide et la vapeur d'eau se traduit par une relation entre la teneur en eau du milieu et l'humidité relative de l'air.

[1] SOUTHORN W.A. (1964,1,p.151)

[2] SOUTHORN W.A. (1964,1,p.152)

[3] "croûtage": Forte contraction en surface de la structure du caoutchouc naturel. Cette zone de croûtage est caractérisée par une faible valeur de la teneur en eau et par un gradient de teneur en eau sensiblement nul.

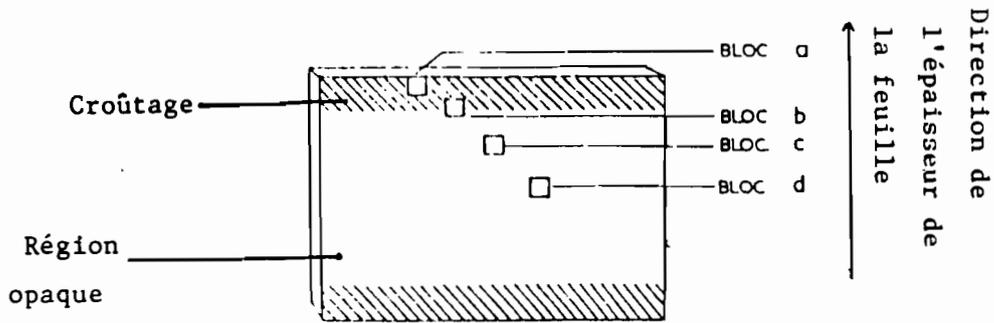


FIGURE 5-1: Coupe de la feuille de caoutchouc dans le sens de l'épaisseur. D'après SOUTHORN (1964,1, p.152).

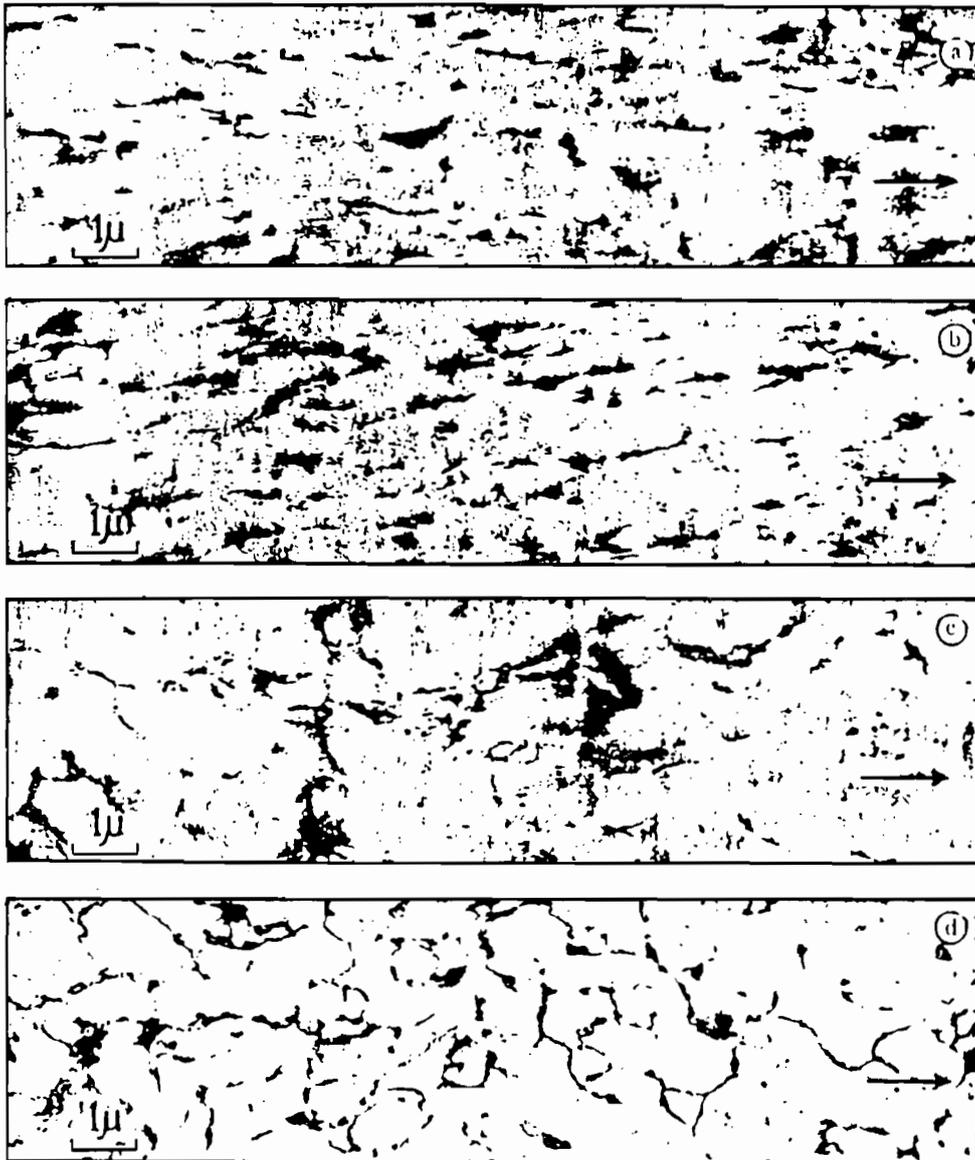


PHOTO 5-2: Observation par microscopie électronique de la structure interne d'une feuille de caoutchouc naturel hydraté. D'après SOUTHORN (1964.1, p.153). Les lettres a,b,c,d désignent les différents blocs prélevés dans l'épaisseur de la feuille (Fig.5 -1).

$$HR = \frac{p_v(T)}{p_{vs}(T)}$$

$p_v(T)$: Pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau avec l'eau du produit à la température T

$p_{vs}(T)$: Pression de la vapeur saturante à la température T

Cette relation est appelée isotherme de désorption lorsque le cheminement thermodynamique adopté pour l'établir s'effectue à teneur en eau décroissante où isotherme de sorption dans le cas contraire.

La figure 5-3 est une synthèse des résultats obtenus par différents auteurs et sous diverses conditions expérimentales. Cette figure amène les commentaires suivants:

- l'isotherme de désorption est peu sensible à l'origine du latex utilisé et à la température;
- le caoutchouc naturel est un matériau peu hygroscopique, la déviation de l'activité de l'eau par rapport à celle de l'eau libre ne se fait sentir qu'au dessous de 2 à 3% de teneur en eau.

S.6 MODELISATION DES TRANSFERTS INTERNES LORS DU SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL.

1. Période de séchage à vitesse constante

Comme cela a été exposé S.4, lors de la phase à vitesse constante, les mécanismes internes ne sont pas des facteurs limitants du séchage et la nécessité de modéliser ces mécanismes n'apparaît pas dans la bibliographie.

2. Période de séchage à vitesse décroissante

Les résultats à l'échelle globale exposés S.4 semblent indiquer que le transfert de l'humidité pendant la phase à vitesse décroissante est de type diffusif. La loi de FICK est généralement utilisée. Avec cette loi, le bilan de masse de l'humidité s'écrit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_f \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6-1)$$

c: concentration en humidité du matériau (g/g);

D_f : coefficient de diffusion (cm^2/s);

x: variable d'espace (cm);

t: variable de temps (s).

Si le coefficient D_f de diffusion est supposé constant, la relation (6-1) devient:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6-2)$$

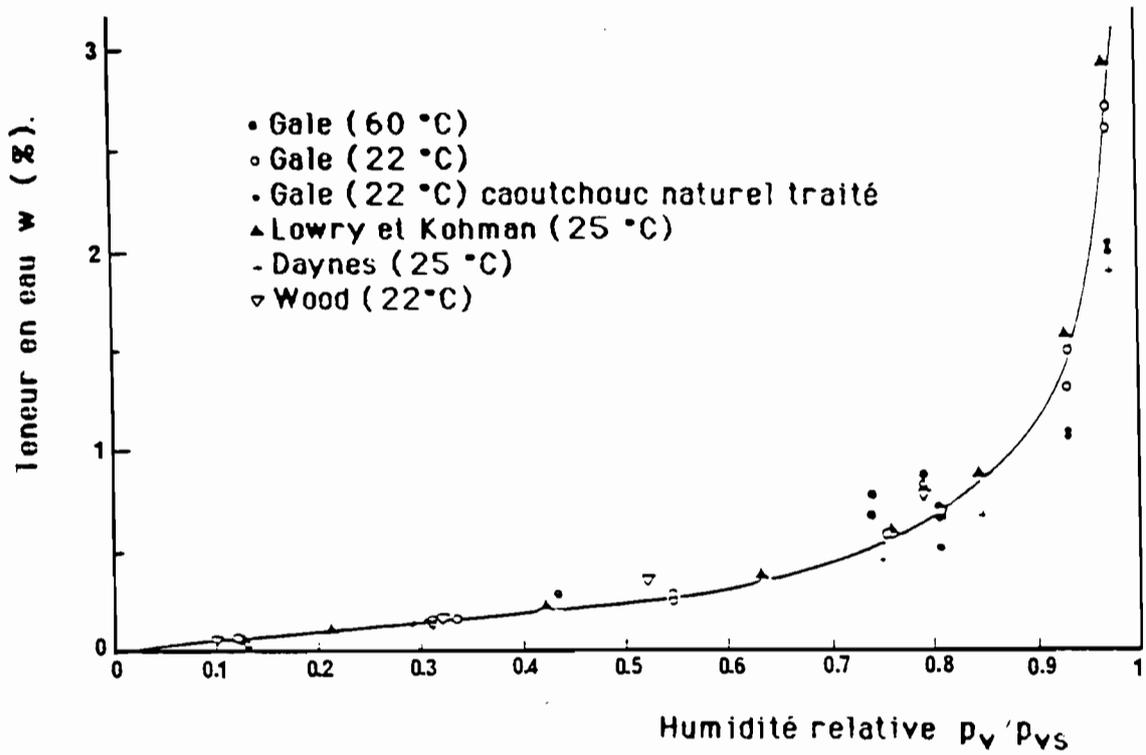


FIGURE 5-3: Isotherme de désorption du caoutchouc naturel.
 D'après GALE R.S. (1959, 1, p.52).

Références: LOWRY H.H. et KOHMAN G.T. (1927,1)
 DAYNES H.A. (1932,1)
 WOOD (1952,1)

La relation (6-2) peut être intégrée par différentes méthodes ¹ (séparation de variables, transformée de LAPLACE). Dans le cas d'une plaque plane supposée infinie, d'épaisseur $2e$, avec une humidité de surface supposée constante, la solution analytique de la relation (6-2) s'écrit:

$$E(T) = \frac{\bar{c}(t) - \bar{c}_e}{\bar{c}_o - \bar{c}_e} = \frac{8}{\pi} \left[\exp \left\{ - \left(\frac{D_f t}{e^2} \right) \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right\} + \frac{1}{9} \exp \left\{ -9 \left(\frac{D_f t}{e^2} \right) \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right\} \right. \\ \left. + \frac{1}{25} \exp \left\{ -25 \left(\frac{D_f t}{e^2} \right) \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right\} + \dots \right] \quad (6-3)$$

avec:

$\bar{c}(t)$: concentration moyenne en humidité

\bar{c}_o : concentration moyenne en humidité supposée uniforme à l'instant $t = 0$

\bar{c}_e : concentration moyenne en humidité à $t = +\infty$

$T = (D_f t / e^2)$: nombre adimensionnel

S. 7 MECANISMES DE TRANSPORT DE L'EAU DANS UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL ET COEFFICIENT DE TRANSPORT.

1. Période de séchage à vitesse constante

On connaît mal les mécanismes qui contribuent à l'alimentation en eau de la surface de la feuille; la synérèse joue un rôle certainement prépondérant. A notre connaissance les résultats concernant les mécanismes de transport mis en jeu lors de la phase de séchage à vitesse constante se limitent aux considérations qualitatives exposées S. 4.

2. Période de séchage à vitesse décroissante

*** Coefficient de diffusion constant**

Le mécanisme de transport est assimilé, par la majeure partie des auteurs à un mécanisme de diffusion à coefficient de transport constant.

En négligeant les termes d'ordre supérieur à un dans la relation 6-3, on aboutit à une relation de la forme:

$$E(T) = \frac{\bar{c}(t) - \bar{c}_e}{\bar{c}_o - \bar{c}_e} = \frac{8}{\pi} \left[\exp \left\{ - \left(\frac{D_f t}{e^2} \right) \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right\} \right] \quad (7-1)$$

Pour déterminer le coefficient de diffusion D_f certains auteurs ^{2,3,4} utilisent une représentation semi-logarithmique de E en fonction du temps (Fig. 7-1). Dans le cas où D_f est

[1] CRANK J. (1970, 1, pp.15-17)

[2] Mc CALL D.W. (1957,1)

[3] PIDDLES DEN J.H. (1937,1,p.132)

[4] GALE R.S. (1962,1,p.92)

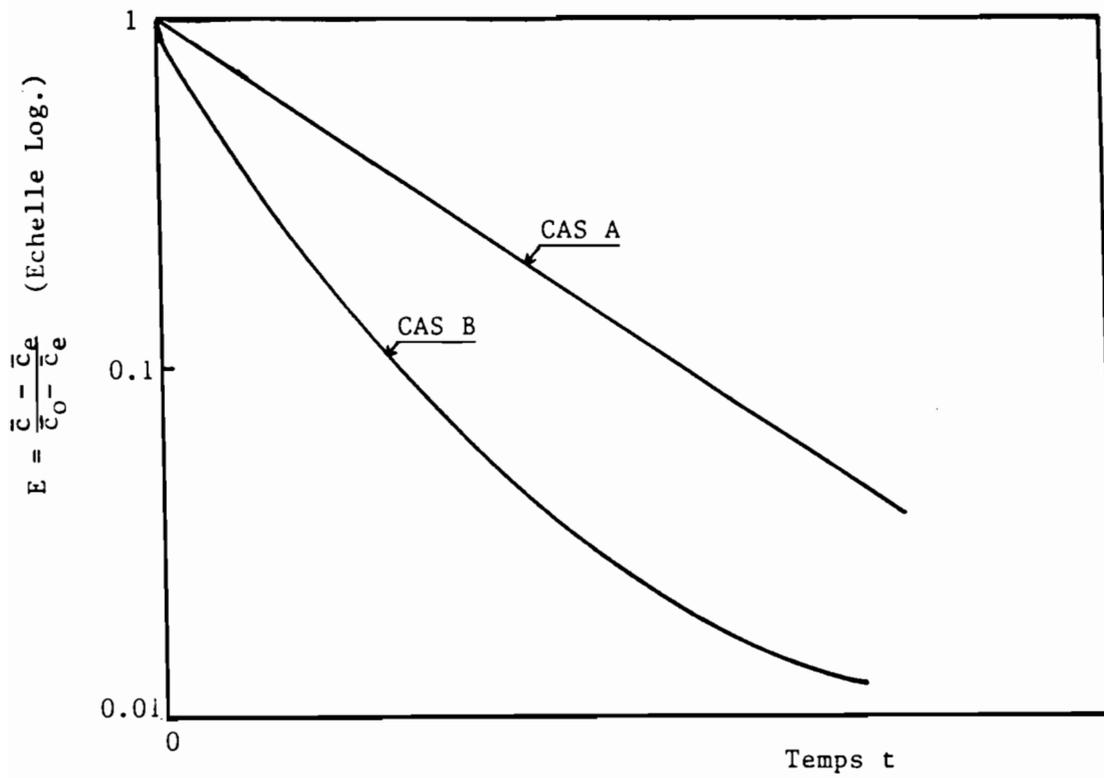


FIGURE 7-1: Variation de E en fonction du temps de séchage.

indépendant de la concentration en humidité du produit (cas A), la pente de la courbe est constante et égale à $\pi^2 \cdot D_f / 4 \cdot e^2$. Pour une épaisseur de feuille donnée, la détermination de D_f est alors immédiate.

*** Coefficient de diffusion variable**

Dans le cas contraire (cas B), le coefficient de diffusion D_f varie sur tout l'intervalle de concentration en humidité; sa détermination n'est plus possible par une méthode directe. Durant la phase diffusionnelle de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel, PIDDLESSEN [1] et GALE [2] constatent expérimentalement une variation du type B, ce qui implique que le coefficient de diffusion varie en fonction de la concentration en humidité. BUDIMAN [3]* propose une méthode pour déterminer la variation de D_f en fonction de la concentration en humidité. Il suppose que D_f est pratiquement constant sur des intervalles de concentration en humidité et détermine sa valeur sur ces intervalles à partir de 7-1.

La figure 7-2 est une illustration de la méthode utilisée par BUDIMAN; on constatera que l'hypothèse d'une valeur constante de D_f sur les intervalles choisis est loin d'être respectée, les courbes de la figure 7-2 s'éloignant sensiblement d'une droite. Par cette méthode, cet auteur détermine le coefficient de diffusion pour cinq valeurs de la concentration moyenne en humidité et propose une approximation à 80 °C de la forme:

$$D_{f\ 80} = 0,5715 - 14,4501 \bar{c} + 116,4023 \bar{c}^2 - 116,6331 \bar{c}^3 \quad (7-2)$$

$D_{f\ 80}$: coefficient de diffusion établi à 80 °C en cm^2/s

La variation de D_f en fonction de la teneur en eau est représentée figure 7-3. On notera que la détermination du coefficient de diffusion D_f est effectué pour des valeurs de teneur en eau moyenne supérieure à 10 % (2^{ème} point critique, S.4 fig. 4-4 et 4-5) qui marque le début de la phase diffusionnelle de séchage.

Cette approche globale semble peu adaptée pour la détermination du coefficient de diffusion de l'humidité durant la phase diffusionnelle de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel. En effet, pour utiliser cette méthode et appliquer la relation (7-1), il est nécessaire que l'équilibre soit atteint à la fin de chaque intervalle de concentration en humidité. Cette condition n'étant pas respectée (les équilibres successifs étant difficiles à atteindre compte tenu de la forme de l'isotherme de désorption (S.5-2)) ceci entraîne la non linéarité de la relation $\log E$ en fonction de t (Fig. 7-2) sur les différents intervalles de concentration. Cette approche globale ne permet pas d'étudier avec précision les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en humidité de la feuille.

[1] PIDDLESSEN J.H. (1937, 1, p.131)

[2] GALE R.S. (1962, 1, p.95)

[3] BUDIMAN (1973, 1, p.31)

*La concentration définie par BUDIMAN est égale à la teneur en eau (masse d'eau/masse du caoutchouc sec).

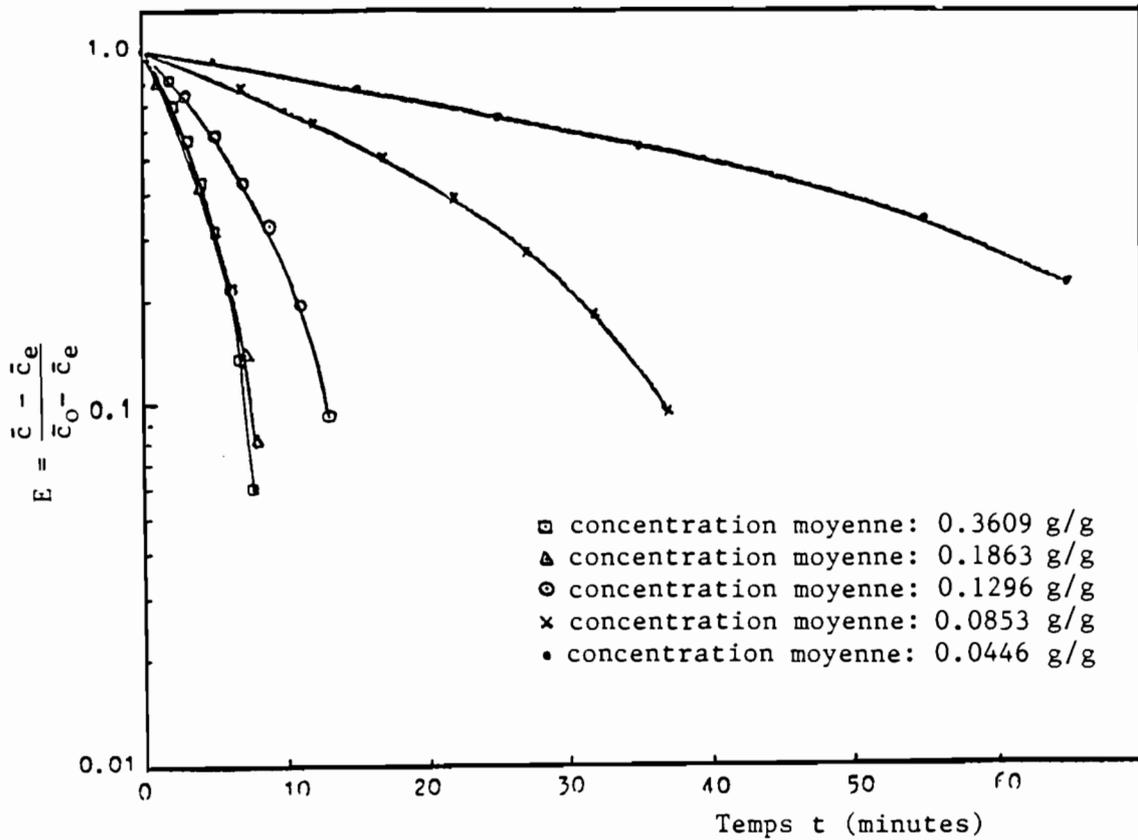


FIGURE 7-2: Variation de E en fonction du temps de séchage pour différents intervalles de concentration en humidité. D'après BUDIMAN(1973,1,p.46)

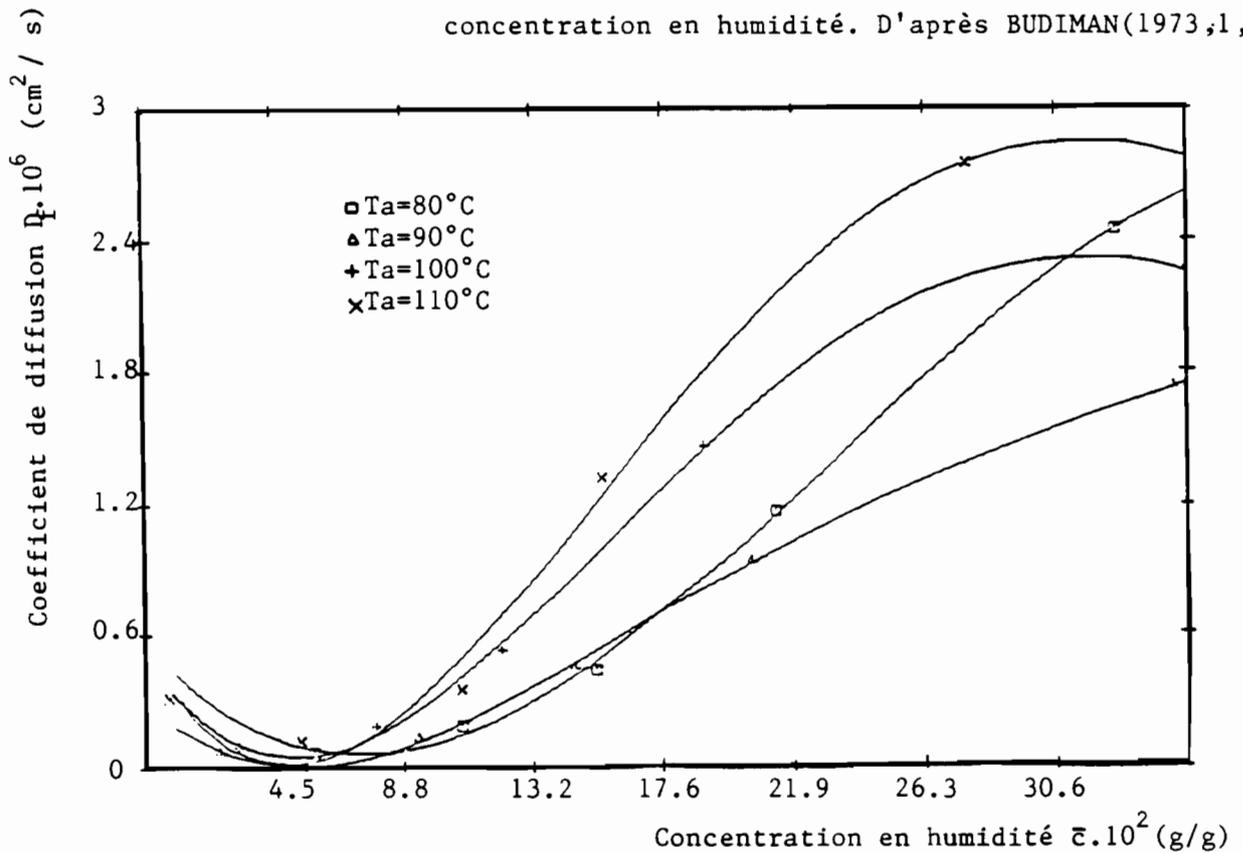


FIGURE 7-3: Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en humidité de la feuille. D'après BUDIMAN (1973,1, p.47).

C. BILAN DE L'ETAT DE L'ART ET PRESENTATION DE L'ETUDE

S.9 BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE SECHAGE DES FEUILLES DE CAOUTCHOUC NATUREL

Les problèmes liés à l'étude du séchage de feuilles de caoutchouc naturel peuvent être classés en plusieurs étapes:

- Structure interne et propriété d'équilibre;
- Modélisation mathématique des transferts internes lors du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel;
- Mécanismes de transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel et coefficient de transport;
- Simulation du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel.

Pour chacun de ces thèmes nous présentons un bilan de l'étude bibliographique afin de situer les recherches exposées dans ce mémoire.

1. Structure interne et propriété d'équilibre

A notre connaissance, la seule description satisfaisante (S.5) de la structure interne du caoutchouc naturel au cours du séchage est à attribuer à SOUTHORN. Des précisions, aussi bien au niveau de la configuration de la phase solide, que de la liaison entre l'eau et cette phase restent à apporter. On ignore en particulier, si durant le séchage la structure solide est constituée d'une agglomération de globules de caoutchouc gardant leurs configurations originelles intactes (dimension, forme, composition) ou bien si la coagulation du latex et le laminage du coagulum s'accompagnent d'une transformation importante de ces globules (rupture des membranes phospholipoprotéiques). De plus, on ignore si le caoutchouc est un milieu triphasique (présence d'une phase gazeuse) ou un milieu diphasique (phase solide + phase liquide) pendant le séchage.

2. Modélisation mathématique des transferts internes lors du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel

La modélisation locale des transferts internes de l'humidité reste sommaire. En particulier, pendant la période de séchage à vitesse décroissante, l'adoption d'une loi de FICK à coefficient constant pour décrire le transfert de l'humidité se heurte à des difficultés. Cette approche n'est pas adaptée pour décrire le phénomène de "croûtage", phénomène qui influence fortement le déroulement du séchage de la feuille.

3. Etude expérimentale du transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel et du coefficient de transport

L'étude des transferts de l'humidité pendant la première phase de séchage (période à vitesse constante) a été abordée de manière globale. Aucune étude ne précise les mécanismes de transport de l'humidité durant cette période. En particulier, le phénomène de synérèse (exsudation spontanée du sérum) a été peu étudié. La plupart des auteurs considèrent que le transport de l'eau vers la surface du produit s'effectue sous l'action d'une contraction de la structure. Cependant aucune description mathématique de ce phénomène n'a été donnée.

La phase intermédiaire de séchage dite " phase à surface non saturée " n'est abordée que de façon descriptive; peu d'informations sont données dans la bibliographie sur les mécanismes de transport de l'humidité. Ce stade intermédiaire du séchage de la feuille de caoutchouc est encore mal défini car il se trouve à la frontière de deux mécanismes de transfert de masse différents.

L'étude de la phase diffusionnelle de séchage est abordée de manière globale. Cette approche masque la complexité des mécanismes de transfert mis en jeu et réalise un amalgame de ces divers mécanismes. Les approches proposées, de type FICK, semblent peu satisfaisantes, les hypothèses nécessaires à la détermination du coefficient de diffusion n'étant en général pas respectées.

Les résultats connus sur les déformations des feuilles de caoutchouc naturel au cours du séchage restent sommaires et concernent principalement des ordres de grandeur. La part des différentes contributions (relaxation des contraintes, déformation sous l'action du poids et déformation due à la variation de l'humidité) sur les déformations est peu étudiée et l'importance relative des déformations suivant les trois directions de la feuille reste à préciser.

4. Simulation du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel

Les études concernant les cinétiques de séchage mettent en évidence l'existence de deux points critiques qui partagent la cinétique en trois phases caractéristiques. Toutefois, aucune interprétation physique des mécanismes de transfert interne de l'humidité liés à chacune de ces phases n'est donnée.

L'état actuel des recherches ne permet pas d'envisager la réalisation de modèle de comportement de feuilles de caoutchouc naturel au séchage.

S.10 PROPOSITION DE L'ETUDE

Le bilan précédent fait apparaître de nombreuses possibilités de recherche. Il est, bien sûr, hors de question d'aborder dans cette étude tous les problèmes évoqués précédemment.

1. Structure interne et propriétés d'équilibre

Ce thème est abordé dans le **partie I** de ce mémoire. Nous tentons à partir d'observations aux microscopes de préciser la structure interne du caoutchouc naturel au cours du séchage. Une étude de la contraction du produit sera réalisée et la question d'une structure de type diphasique ou triphasique sera abordée. Une approche expérimentale par cryométrie (congélation d'un échantillon de caoutchouc naturel à divers instants du séchage) sera développée afin de préciser le comportement de la feuille de caoutchouc au premier point critique de séchage.

2. Modélisation mathématique des transferts internes lors du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel

Dans la **partie II**, on propose un modèle général de séchage basé sur l'application des méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles linéaires. Compte tenu de certaines hypothèses simplificatrices, ce modèle est ensuite appliqué au séchage d'une feuille de caoutchouc naturel.

3. Etude expérimentale du transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel et du coefficient de transport

Dans la **partie III**, une étude expérimentale des mécanismes de transport de l'eau pendant la période à vitesse décroissante de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel sera réalisée. Le coefficient de transport de l'eau en fonction de la teneur en eau de la feuille sera déterminé.

4. Simulation du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel

On proposera dans la **partie IV**, une simulation numérique de la phase diffusionnelle de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel. Une comparaison expérience-modèle sera effectuée. On tentera de tirer de cette modélisation quelques renseignements afin d'améliorer la conduite du séchage des feuilles de caoutchouc naturel.

PARTIE I

**STRUCTURE INTERNE
ET
PROPRIETES D'EQUILIBRE**

Dans cette partie, nous aborderons successivement:

- l'étude de la structure interne du caoutchouc naturel;
- l'étude de la contraction de la structure au séchage;
- la détermination de l'isotherme de désorption;
- la mise en évidence d'une surfusion du sérum contenu dans le caoutchouc naturel.

A. ETUDE DE LA STRUCTURE INTERNE DU CAOUTCHOUC NATUREL

Durant ces dernières années, le travail de recherche réalisé dans le domaine de la physiologie végétale a permis d'aboutir à une description assez fine du latex de caoutchouc sous forme liquide (S.1-1). Par contre, à notre connaissance, peu de travaux concernent la description de la structure interne du caoutchouc naturel au cours du séchage. Ce sujet reste un domaine de recherche encore très ouvert. La description de la structure interne du caoutchouc naturel pendant le séchage revêt une grande importance, car elle est un outil précieux pour interpréter à l'échelle locale les mécanismes de transport de l'humidité.

Dans ce chapitre, on tente par des observations à l'aide de différents types de microscopes d'apporter des éléments de réponse concernant la structure interne du caoutchouc naturel.

S.12 PREPARATION DES ECHANTILLONS DE CAOUTCHOUC

Pour toutes les expériences rapportées dans ce mémoire, le latex utilisé provient de Côte d'Ivoire. Afin de permettre son expédition et faciliter sa manipulation il est stabilisé à l'aide d'une solution d'ammoniaque diluée (9g / litre de latex). Pour l'ensemble des expériences un protocole de préparation des feuilles de caoutchouc a été défini; les différentes étapes de cette préparation sont précisées en annexe I.A. Pour chaque expérience, les conditions d'usinage sont précisées. Il est à noter qu'à l'exception de l'intensité du laminage (MR) qui peut varier suivant les expériences, l'ensemble des paramètres d'usinage reste constant.

Pour l'ensemble des observations aux microscopes les conditions d'usinage sont les suivantes:

- DRC de référence = 15 %;
- pH de coagulation = 4,8;
- maturation du coagulum \approx 18 heures;
- MR \approx 0,15 (S.2-2).

Des prélèvements d'échantillons ont été réalisés dans la feuille de caoutchouc. Les échantillons sont ensuite séchés partiellement ou entièrement selon les observations à réaliser.

S. 13 LES DIFFERENTES METHODES D'OBSERVATIONS

1. Microscope optique

La microscopie optique s'est avérée être un moyen d'observation peu adapté dans notre cas. Nous avons été confronté à des problèmes concernant principalement la préparation des échantillons. Les méthodes de découpe usuelles (lames de rasoir, découpe sous congélation) ne sont pas adaptées car les lames modifient les états de surface (surface trop irrégulière, traces de lames sur l'échantillon, etc). D'autres essais de découpe réalisés à l'aide de microtomes à congélation n'ont pas abouti. Compte tenu de l'ensemble de ces inconvénients, l'observation de la structure à l'aide d'un microscope optique a été abandonnée.

2. Microscope acoustique

A la différence du microscope optique qui utilise les ondes électromagnétiques, le microscope acoustique* est basé sur l'utilisation des ondes mécaniques (ultrasons)¹. Cette nouvelle méthode d'observation a montré son efficacité dans des domaines aussi divers que la métallurgie, le génie biologique et médical et l'agro-alimentaire. Ces applications sont complémentaires à celle de l'optique: les possibilités d'observations étant souvent limitées par l'opacité des matériaux (exemple: caoutchouc naturel hydraté). La résolution et la pénétration dépendent de la fréquence des ultrasons générés par le microscope et peuvent varier d'une dizaine de microns pour un millimètre traversé à une fraction de micron pour une dizaine de microns de pénétration. Le microscope acoustique dont le principe de fonctionnement est présenté figure 13-1, comprend un générateur d'ultrasons constitué par un transducteur piézoélectrique qui convertit un signal électrique haute fréquence en un signal acoustique de même fréquence. Les ondes ultrasonores sont focalisées en interposant une lentille entre la source et l'objet. Cette lentille sépare deux milieux d'indices différents qui sont le barreau de saphir et le liquide de couplage. Le faisceau d'ultrasons est focalisé en une très petite tâche dans le plan de l'objet. La visualisation du matériau s'effectue aussi bien par:

- réflexion du faisceau (Fig. 13-1 A); dans cette configuration l'émetteur joue aussi le rôle de récepteur, la séparation des deux signaux s'effectue de manière analogue à un radar;
- transmission du faisceau (Fig. 13-1 B) où l'on dispose un capteur symétrique par rapport au premier. L'image de l'objet est obtenu par balayage mécanique de l'échantillon dans un plan parallèle à la surface.

Pour réaliser une observation, on découpe à l'aide du système qui sera décrit S.44-2 une lamelle hydratée située au centre d'un échantillon de caoutchouc préalablement congelé. Cette lamelle est prélevée dans un plan parallèle aux faces de la feuille. L'épaisseur de la lamelle est d'environ 0,3 mm et sa teneur en eau moyenne est comprise entre 15 et 20 %.

La photo 13-1 représente une visualisation de la structure interne du caoutchouc naturel dans son état hydraté par réflexion du faisceau. Cette photo correspond à un plan parallèle aux faces de la lamelle à une distance de la surface de 150 µm. Compte tenu des propriétés physiques du matériau, la fréquence d'émission du signal est fixée à 0,2 GHz.

La phase solide (en blanc sur la photo) est constituée d'agglomérats de caoutchouc, dispersés dans la phase liquide (en noir sur la photo). Cette description est comparable à celle donnée par SOUTHORN (S.8, photo 8-2,d) qui observe des "poches" d'humidité piégées dans la masse de caoutchouc. La teneur en eau moyenne adoptée dans cette étude ($15\% < \bar{w} < 20\%$) étant

* Microscope développé au Laboratoire d'Automatique et de Microélectronique de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier).

[1] ATTAL J. et SAUREL J.M. (1987,4,p.28)

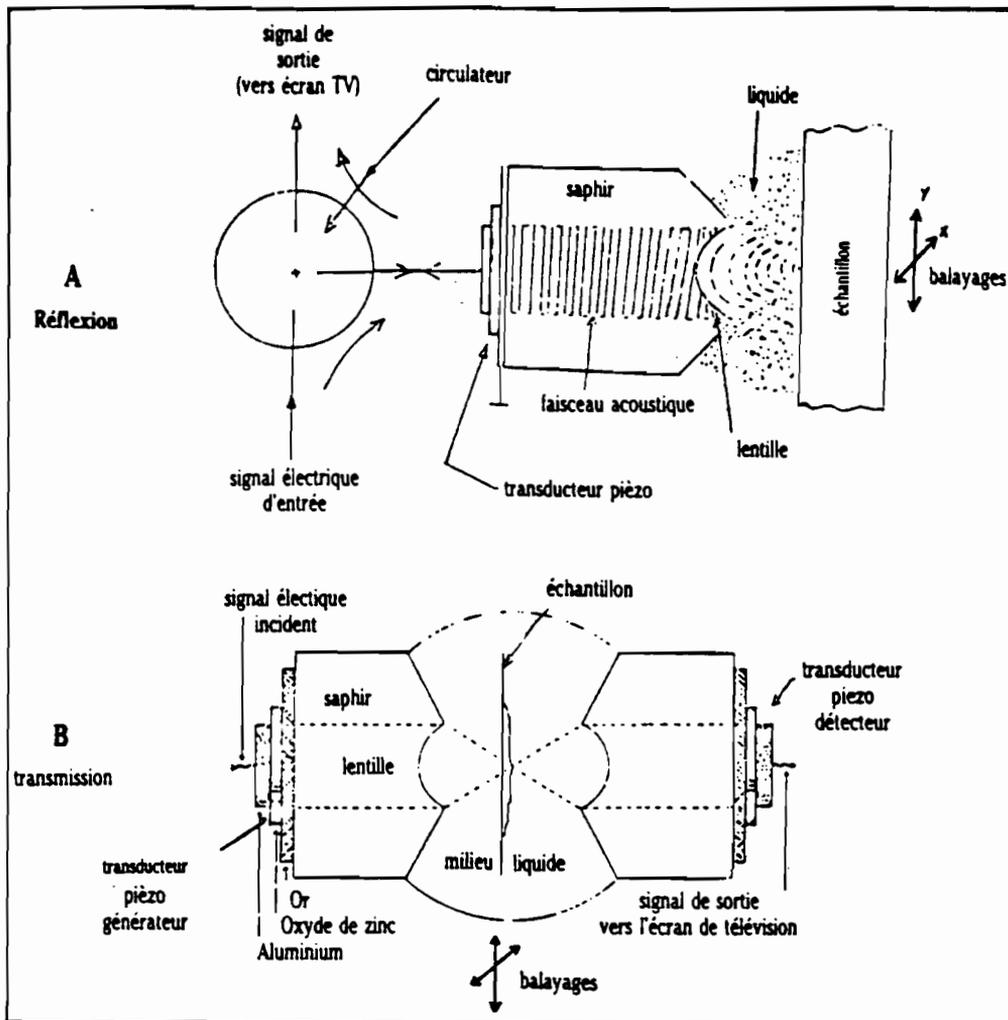
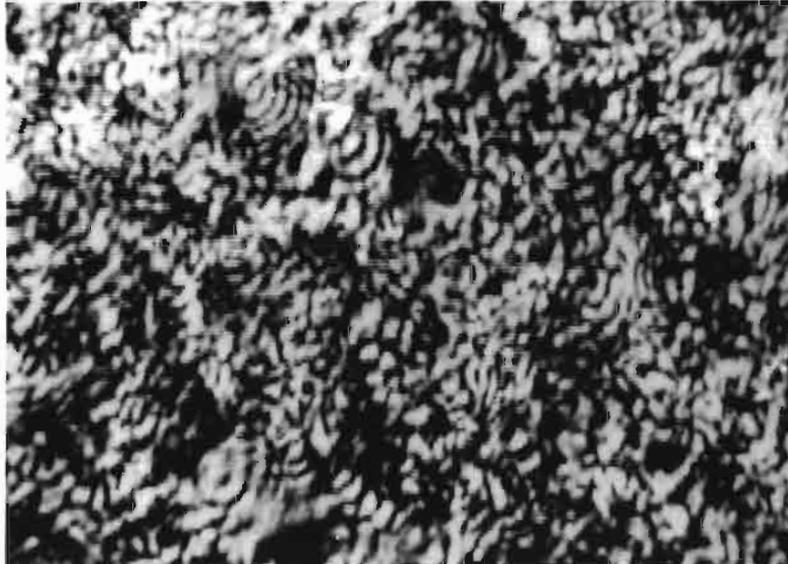


FIGURE 13-1: Principe de base du microscope acoustique.

D'après ATTAL J. et SAUREL J.M. (1987,4, p.28).



— 80 μ m

PHOTO 13-1 : Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté obtenue par microscopie acoustique

Les zones blanches représentent la phase solide (caoutchouc).

Les zones noires représentent la phase liquide (sérum)

plus forte que celle adoptée par SOUTHORN (4,5%) explique que l'espace interstitiel dans lequel le sérum est contenu est beaucoup plus important dans notre cas.

Les principaux inconvénients de la méthode sont les suivants:

- une interaction des ondes entre les différents plans d'observations peut entraîner une mauvaise interprétation des images;
- une épaisseur des lamelles de caoutchouc trop importante a pour effet de limiter le domaine de résolution (1 cm = 80 μ m);
- une manipulation délicate des lamelles. Bien que l'épaisseur soit importante, le maintien de l'eau pendant l'observation dans la structure pose des problèmes (séchage durant la manipulation de la lamelle de caoutchouc);
- la nécessité de mouiller avec de l'eau la surface de la lamelle, afin de faciliter la transmission du signal, peut occasionner une réhydratation même faible de la lamelle; de plus l'eau absorbe encore trop les ondes acoustiques ce qui réduit le domaine de résolution.

Bien que cette technique ait fait ses preuves dans de nombreux domaines, trop de problèmes liés à la préparation des lamelles de caoutchouc se sont posés. Une étude plus approfondie des techniques de préparation des lamelles de caoutchouc reste à réaliser. L'application de techniques récentes concernant principalement le liquide de transmission (mercure, gallium) devrait permettre de repousser vers des valeurs plus faibles le domaine de résolution.

Des tentatives d'observations par transmission se sont révélées infructueuses à cause d'une absorption pratiquement complète du signal émis par le caoutchouc.

3. Microscopie électronique à transmission

L'observation par microscopie électronique à transmission nécessite de placer les échantillons dans une enceinte où règne un vide poussé. Pour cette observation, l'échantillon doit satisfaire à certaines conditions de préparation, dont les principales sont:

- absence de toute substance volatile et en particulier de l'eau;
- faible épaisseur (inférieure au dixième de micron);
- contraste suffisant pour révéler les structures (absorption et diffusion sélective des électrons).

Pour satisfaire à ces exigences, des techniques de préparation ont été depuis longtemps mises au point. Dans le cas du caoutchouc naturel hydraté, nous avons testé des techniques classiques déjà mises en oeuvre par les biologistes. Les différentes phases de cette préparation consistent:

- en une fixation de la structure à l'aide de fixateurs chimiques divers (tétroxyde d'osmium, glutaraldéhyde). Cette opération a pour but de consolider la structure solide avant déshydratation;
- en une inclusion, qui consiste à déshydrater le milieu et à remplacer l'eau par une matière plastique (résine epoxy) qui durcit au cours de sa polymérisation. Ce durcissement facilite la découpe en lamelles de faibles épaisseurs.
- en une découpe en lamelles. Des ultramicrotomes permettent de réaliser ces différentes coupes.

Lors des essais de préparation réalisés sur du caoutchouc naturel hydraté, il s'est avéré que la technique de préparation décrite au-dessus était peu adaptée à ce matériau; la découpe en lamelles de faibles épaisseurs à l'aide d'ultramicrotome n'ayant pu être réalisée (caoutchouc trop mou). Il semble que cette technique de préparation pour le caoutchouc naturel doit être reconsidérée partiellement ou dans sa globalité. Afin de permettre une découpe en lamelles de faibles épaisseurs, une étude concernant le choix du fixateur chimique est nécessaire afin de permettre un durcissement suffisant du caoutchouc. Une amélioration du procédé de découpe (microtome à congélation) pourrait apporter des solutions.

4. Microscope électronique à balayage

a) Observations sur des échantillons déshydratés*

L'observation s'effectue en balayant la surface du matériau au moyen d'un faisceau d'électrons, les électrons "réfléchis" étant utilisés pour former l'image. Si le faisceau d'électrons frappe un matériau non conducteur (exemple du caoutchouc), il y a pénétration du faisceau et échauffement de la structure. De plus, aucune émission secondaire ne pourra se produire. Pour s'affranchir de ces effets, on recouvre la surface du matériau d'une couche mince d'un métal conducteur (or, platine); c'est la métallisation. De manière analogue à la microscopie électronique par transmission, le produit pour être observé doit être entièrement déshydraté. On s'est limité pour ces observations à des images de surface de feuilles de caoutchouc. Aucune information concernant la structure interne du caoutchouc naturel dans son état hydraté n'a pu être obtenue par cette méthode.

Les photos 13-2, 13-3, 13-4, 13-5 représentent la surface d'échantillons de caoutchouc naturel déshydratés et traités. Ces photos sont réalisées à différents taux de grossissements afin de mettre en évidence certains aspects particuliers de l'état de la surface du caoutchouc. La photo 13-2 représente l'état le plus caractéristique de la surface du caoutchouc naturel déshydraté. Aucune porosité significative n'est observée; cette compacité de la structure a été vérifiée sur plusieurs échantillons.

Cependant quelques pores ont pu être observés (Photos 13-3 et 13-4) dans des zones périphériques des échantillons. Le diamètre moyen des plus petits pores est d'environ de 0,5 μm (Photo 13-3); exceptionnellement leurs diamètres peuvent atteindre 100 μm (Photo 13-4). Le balayage complet d'échantillons de caoutchouc naturel montre que la structure poreuse n'est pas une caractéristique essentielle du matériau déshydraté. La plus grande partie des échantillons se présente sous la forme compacte représentée photo 13-2.

Au cours du séchage, des tensions à la surface du caoutchouc se développent sous l'effet de la relaxation des contraintes due au laminage et au transfert d'humidité. Dès la période de séchage à vitesse décroissante apparaît "un croûtage" qui a pour effet d'induire en surface une tension de la structure. Cette tension est probablement à l'origine de la formation des fissures que l'on peut observer sur la photo 13-5. Ces fissures ont déjà été observées sur d'autres produits tels que les pâtes alimentaires¹ et le bois² (fentes, gerces) lors du processus de séchage.

On observe à la surface des échantillons des "nodules" (zones les plus blanches sur les photos 13-2, 13-4, 13-5) dont les dimensions sont en moyenne de 20 à 30 μm (Photo 13-6). Ces "nodules", dont l'origine est encore mal expliquée, pourraient être constitués par des agglomérations de particules de caoutchouc qui, lors de la coagulation, n'ont pas été incluses dans la masse. Cependant, on ne peut écarter l'existence d'artefacts liés à la préparation des échantillons.

Les photos 13-7, 13-8 et 13-9 ont été obtenues dans une zone de fracture à la surface d'un échantillon déshydraté. Ces photos suggèrent que la structure solide du caoutchouc naturel est constituée de globules agglomérés entre eux lors de la coagulation. Compte tenu de la rareté du phénomène observé, on ne peut cependant écarter l'hypothèse d'un mauvais déroulement dans le processus de coagulation qui serait responsable de ce type de configuration.

b) Observations sur des échantillons hydratés

Les techniques de préparation des échantillons de caoutchouc naturel hydratés exposées au S.13-3 se sont avérées dans l'ensemble inadaptées. Une technique de préparation des échantillons par cryofracture ou cryodécapage a été utilisée.

[1] GORLING (1960,2. p.39)

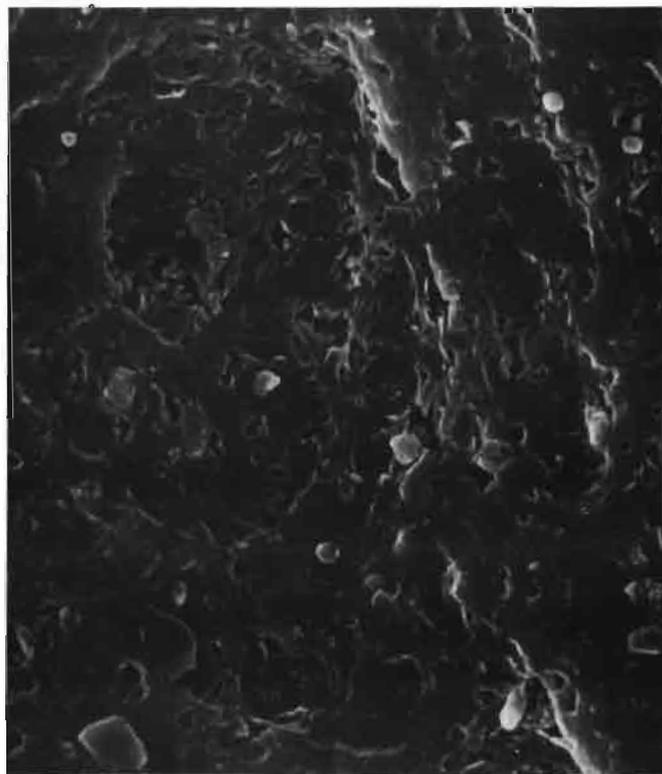
[2] SALES C.(1984,2,p.20)

* L'ensemble de ces observations a été réalisé au Laboratoire de Microscopie Electronique de l'USTL (Montpellier)



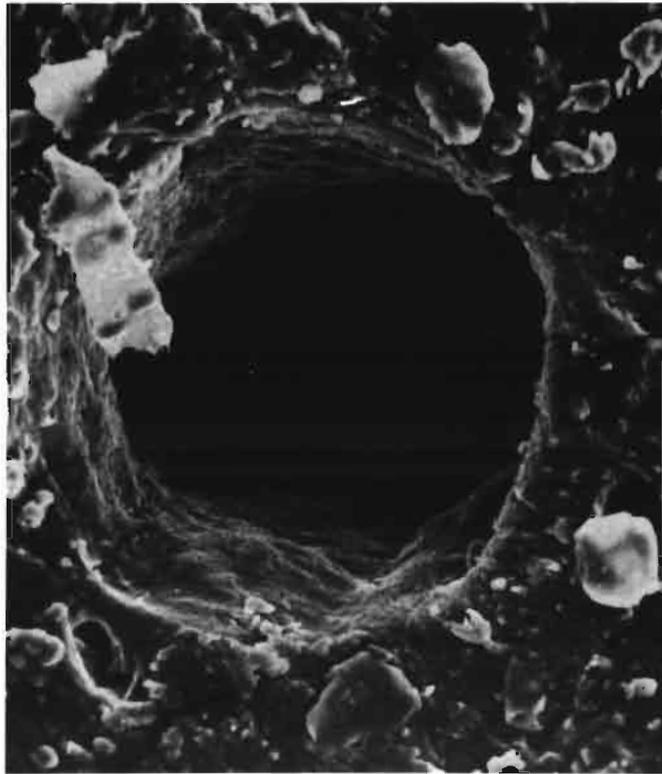
----- 20 μm

PHOTO 13-2 Image de la surface du caoutchouc naturel déshydraté



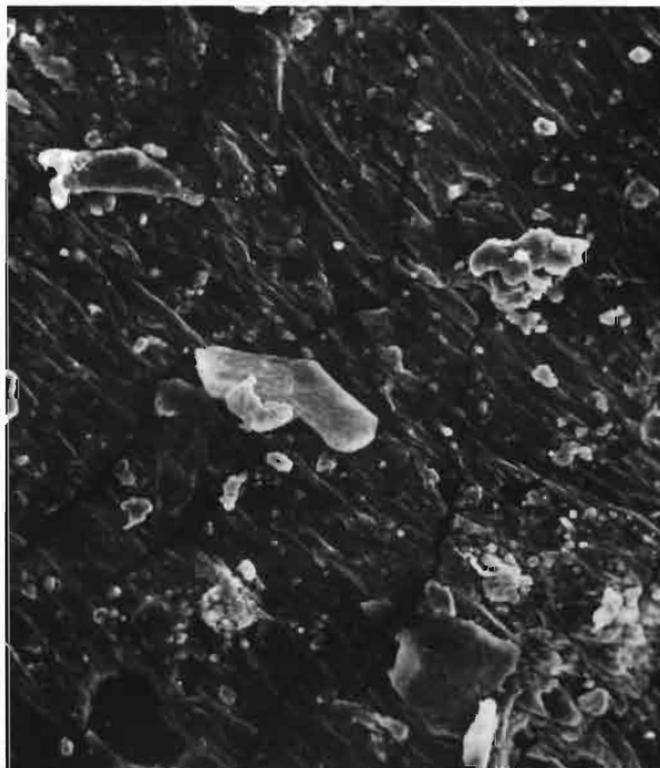
----- 5 μm

PHOTO 13-3 Image de la surface du caoutchouc naturel déshydraté Observation de pores



-----20 μ m

PHOTO 13-4 Image de la surface du caoutchouc naturel déshydraté. Observation d'un pore



-----20 μ m

PHOTO 13-5 Image de la surface du caoutchouc naturel déshydraté. Observation de fissures



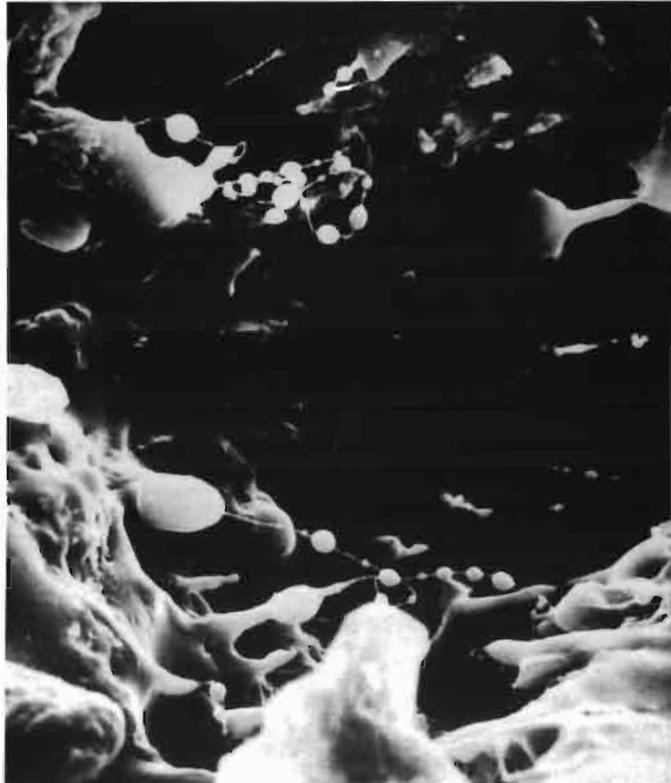
— 2 μ m

PHOTO 13-6 : Image d'un "nodule" à la surface du caoutchouc naturel déshydraté.



— 5 μ m

PHOTO 13-7 : Image de globules de caoutchouc. Observation réalisée dans une fracture d'un échantillon de caoutchouc naturel déshydraté.



— 5 μ m

PHOTO 13-8 Image de globules de caoutchouc. Observation réalisée dans une fracture d'un échantillon de caoutchouc naturel déshydraté



— 1 μ m

PHOTO 13-9 Image de globules de caoutchouc. Observation réalisée dans une fracture d'un échantillon de caoutchouc naturel déshydraté

Le principe de la méthode consiste à effectuer une fracture dans le produit préalablement congelé. L'observation de la fracture donne une image de la structure interne du produit. Cette technique a pour principal avantage d'éviter les artefacts qui pourraient se produire lors de l'utilisation d'agents chimiques (S.13-3).

La figure 13-2 présente les quatre opérations de la méthode de préparation par cryofracture. Cette suite d'opérations se déroule de la manière suivante:

- l'échantillon subit une congélation extrêmement rapide (Fig. 13-2, a). La température de l'échantillon est abaissée à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en une seconde (utilisation d'azote liquide ou d'hélium liquéfié);
- l'échantillon est placé ensuite sous un vide élevé ($2\text{ à }3\text{ }10^{-6}\text{ mm}$ de mercure) à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis "sectionné" sous vide à l'aide d'une lame prérefroidie (Fig. 13-2, b). Cette opération permet d'obtenir une surface de rupture (ou de fracture).
- intervient ensuite l'opération de décapage (Fig. 13-2, c) dont le but est d'éliminer la glace située le long de la surface de fracture entourant les structures à observer. Cette glace est sublimée sous vide en réchauffant très légèrement l'objet à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce décapage permet de mettre en évidence sur quelques centaines d'Ångström les détails de la structure;
- l'ultime opération consiste à déposer par vaporisation (Fig. 13-2, d) sous vide, une très fine pellicule de carbone-platine sur les détails infrastructuraux mis à nus par le décapage. Cette dernière opération permet d'obtenir une empreinte ou réplique de la surface cryofracturée.

A titre d'exemple, une illustration de la préparation par cryofracture d'une cellule est représentée en détail figure 13-3.

Après ces différentes opérations, l'objet est retiré de l'enceinte à vide et mis à dégeler à la température ambiante. A ce stade, deux possibilités sont offertes:

- ne pas détruire le caoutchouc supportant la réplique et réaliser notre observation au microscope électronique à balayage (observation de la surface de la réplique);
- ou bien, dissoudre le caoutchouc à l'aide d'un solvant approprié et récupérer la réplique de carbone-platine pour l'observer au microscope électronique à transmission.

Le principe de la première méthode d'observation est identique à celui présenté S.13-4 a. On observe la structure interne du caoutchouc par balayage du faisceau d'électrons sur la surface de la réplique.

Les photos 13-10, 13-11, 13-12, 13-13, 13-14 réalisées sous différents angles montrent la structure interne hydratée du caoutchouc naturel dont la teneur en eau est comprise entre 10 et 15 %.

L'ensemble de ces photos suggère que cette structure est composée de globules de caoutchouc agglomérés entre eux. Malgré la coagulation et le laminage, il semble bien que ces globules conservent globalement leurs formes et leurs dimensions originelles (S.1, photo 1-2). L'ensemble des particules constituerait un réseau relativement serré qui ménagerait de multiples cavités très faiblement reliées entre elles. Ces photos confirment les observations de surface réalisées sur des échantillons déshydratés (Photos 13-7, 13-8 et 13-9) qui mettaient en évidence les liaisons entre globules de caoutchouc.

La seconde méthode (extraction des répliques) n'a pu être menée à bien. La dissolution par des solvants (white spirit, hexane) n'a pas permis la dissolution complète du caoutchouc. Une observation à la lunette binoculaire a montré que les répliques de carbone-platine adhéraient au caoutchouc devenu mou et collant sous l'action du solvant.

L'observation des répliques par microscopie électronique à transmission présenterait comme avantage essentiel d'accéder à une meilleure résolution des images et à une observation de l'espace "poral" contenant la phase liquide (sérum). La méthode de prélèvement des répliques doit être approfondie par la recherche d'un solvant approprié au caoutchouc.

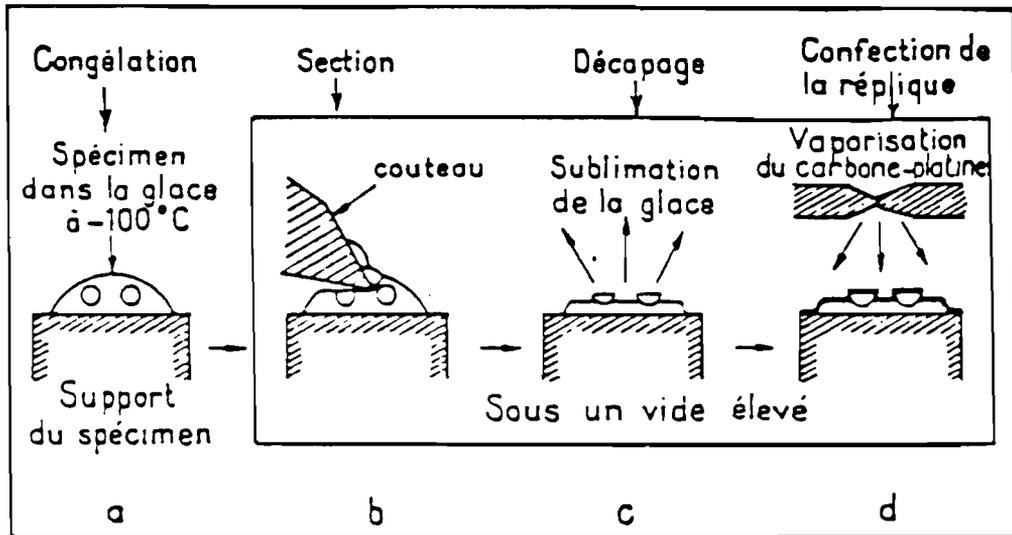


FIGURE 13-2: Opérations fondamentales de la technique de cryodécapage.

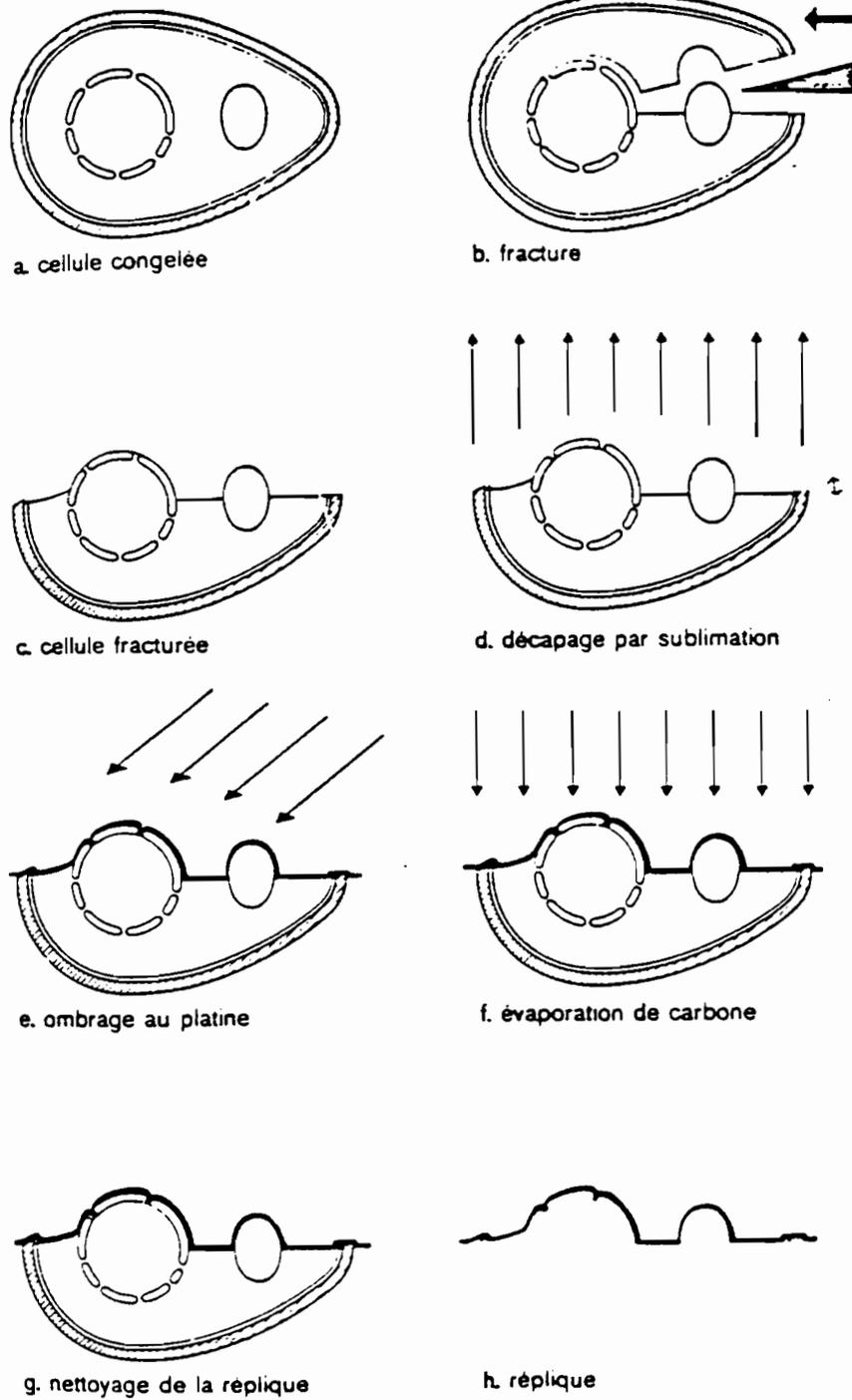
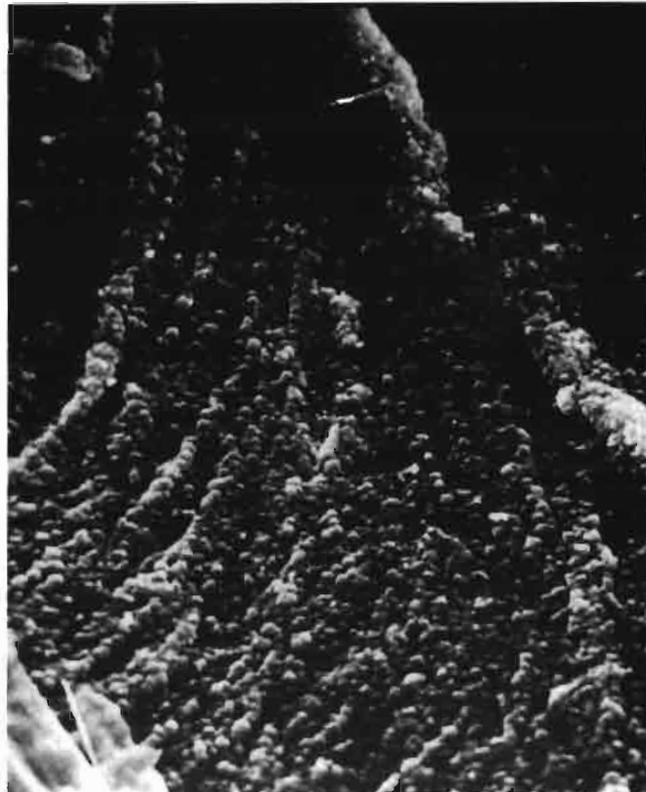


FIGURE 13-3: Diverses étapes de mise en oeuvre de la technique de cryodécapage. Cas d'une cellule.



— 5 μ m

PHOTO 12-10 Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydrate



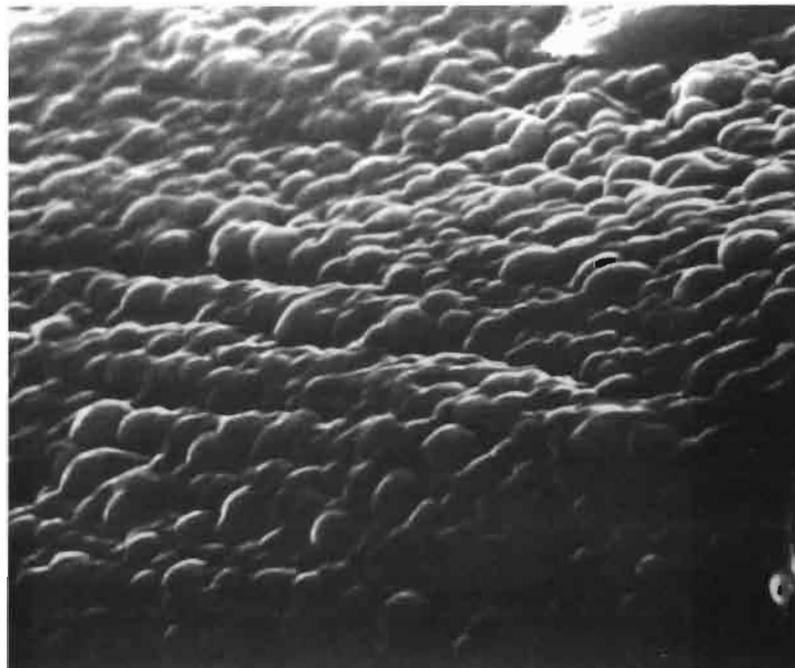
— 5 μ m

PHOTO 13-11 Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydrate



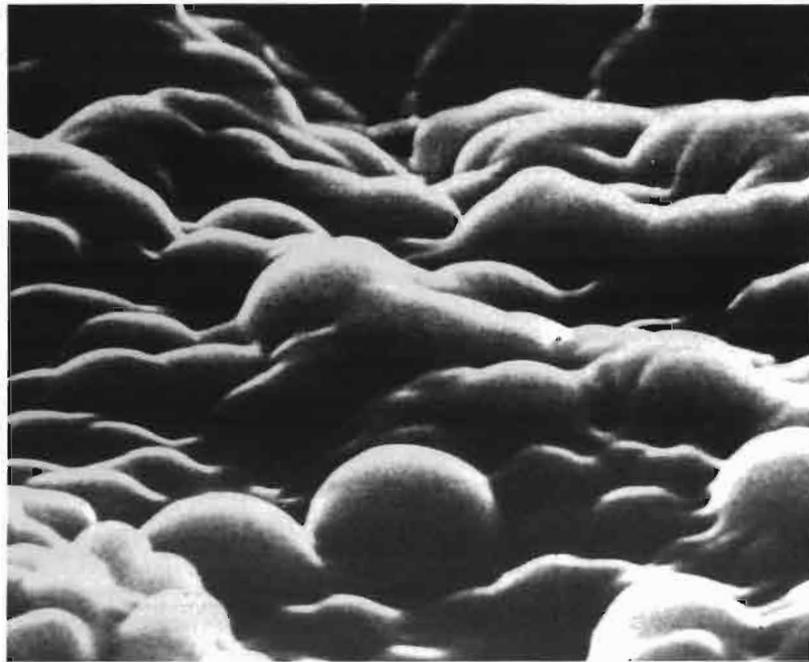
—— 1 μ m

PHOTO 13-12 Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté



—— 2 μ m

PHOTO 13-13 Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté



— 1 μ m

PHOTO 13-14 Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté

S. 14 SYNTHESE DES OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Il résulte de l'ensemble des observations effectuées que:

- Le caoutchouc déshydraté est dans une grande proportion compact. Les parties poreuses qui peuvent apparaître au cours du séchage représentent une part faible des échantillons de caoutchouc déshydraté.

- Les meilleures images de la structure hydratée du caoutchouc naturel ont été obtenues en utilisant la préparation par cryofracture. La structure observée, composée de globules de caoutchouc liés entre eux, nous paraît caractéristique du caoutchouc naturel au cours du séchage. Le processus de séchage amènerait un rapprochement progressif des globules jusqu'à un état compact qui correspond à la structure déshydratée observée.

La poursuite des observations de la structure interne en utilisant la cryofracture devrait permettre, par observation d'échantillons à diverses teneur en eau, de bien comprendre l'évolution géométrique de la structure au cours du séchage et de préciser les causes de l'apparition des deux points critiques de la cinétique de séchage.

B. CONTRACTION DE LA STRUCTURE DU CAOUTCHOUC NATUREL AU SECHAGE. STRUCTURE DIPHASIQUE OU TRIPHASIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL

S.20 BUT ET PRINCIPE DES EXPERIENCES

On se propose d'étudier au cours du séchage la contraction de la structure du caoutchouc naturel et de préciser si ce matériau peut être assimilé à un milieu diphasique ou triphasique.

Cette étude est menée à partir d'expériences de séchage qui consistent à placer des échantillons de caoutchouc naturel dans une enceinte régulée en température et humidité et de suivre au cours du temps la masse et le volume des échantillons afin d'en déduire la variation de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc en fonction de la teneur en eau.

S.21 DISPOSITIF EXPERIMENTAL – MODE OPERATOIRE

1. Enceinte de mesure

L'ensemble du dispositif expérimental est présenté figure 21-1. L'enceinte de séchage est constituée par une série de tubes en verre reliés à leurs bases par un tube de section plus importante contenant une solution d'acide sulfurique diluée. Cette solution maintient l'atmosphère asséchante située au-dessus à une humidité relative constante (annexe I-B). L'ensemble est placé dans un bain régulé en température (Voir photo 21-1). Les échantillons de caoutchouc naturel sont placés dans les différents tubes. Au cours du séchage on effectue des mesures du poids et du volume des échantillons.

2. Mesure du poids de l'échantillon

Pour mesurer le poids, l'échantillon est extrait de l'enceinte de séchage et pesé à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg).

3. Mesure du volume de l'échantillon

Pour mesurer le volume de l'échantillon à divers instants du séchage, on immerge

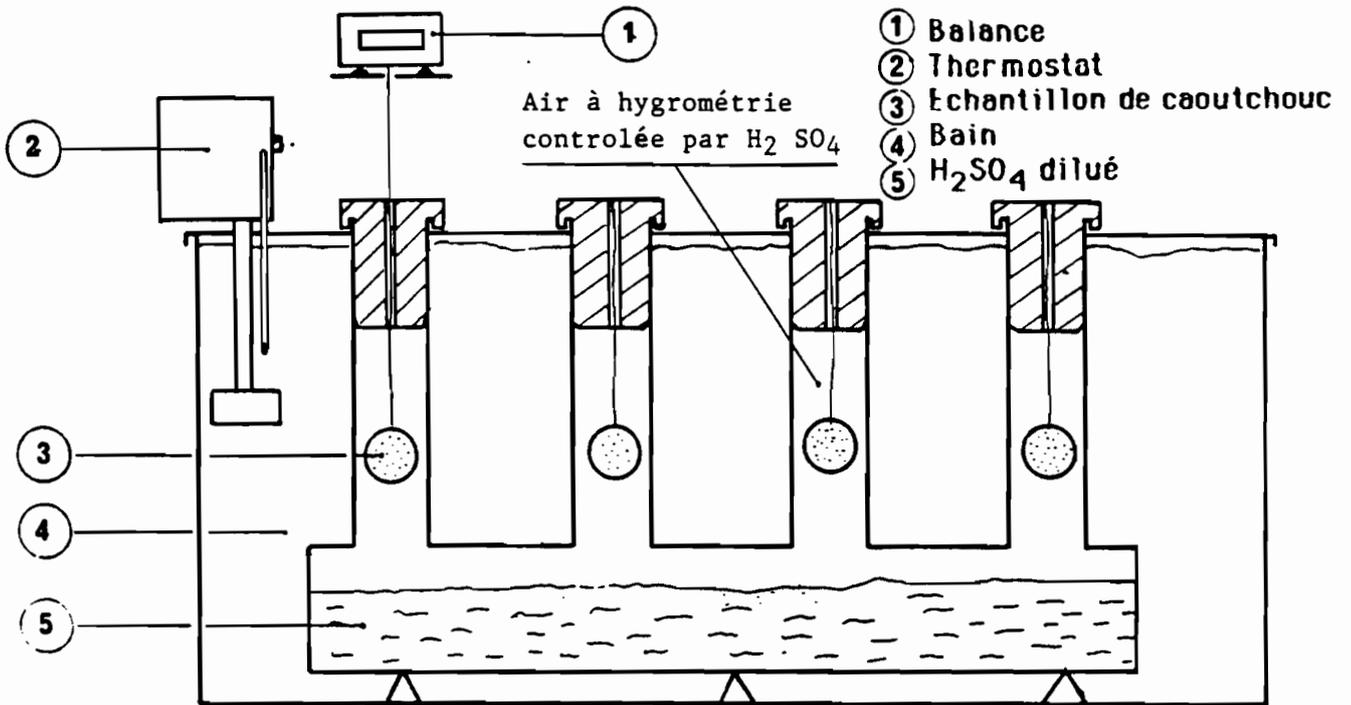


FIGURE 21-1: Schéma du dispositif expérimental.

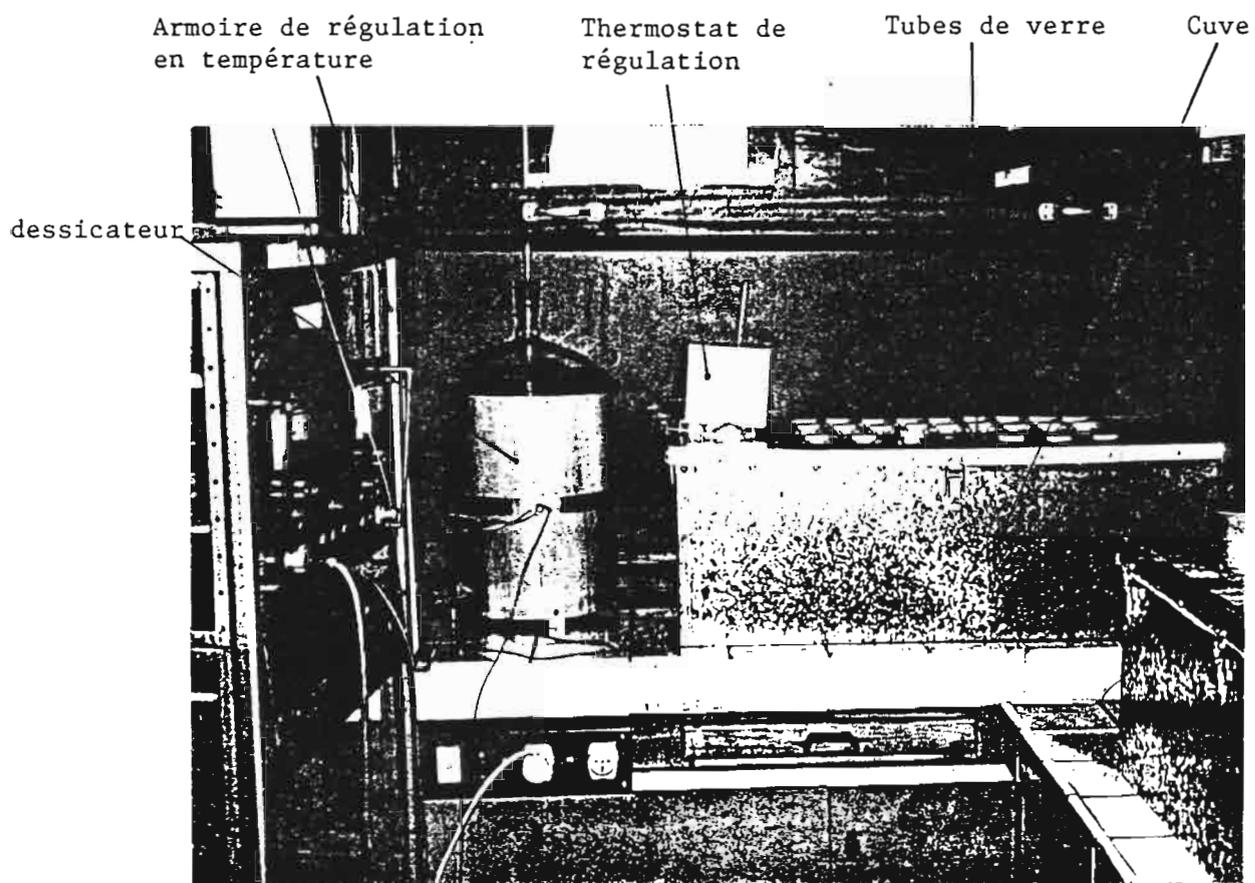


PHOTO 21-1: Présentation du dispositif expérimental.

celui-ci dans du mercure et on mesure le poids du volume de mercure déplacé.

4. Mode opératoire des expériences

a) Préparation et prélèvement des échantillons

Plusieurs feuilles d'épaisseurs différentes sont préparées; les conditions d'usinage sont les suivantes:

- DRC de référence 15 %;
- pH de coagulation 4,8;
- maturation du coagulum \approx 18 heures;
- MR de l'ordre de 0,15.

On prélève dans les différentes feuilles à l'aide d'un emporte pièce rotatif des échantillons de diamètre moyen 25 mm et d'épaisseur comprise entre 2 et 8mm.

b) Conditions expérimentales

Les conditions imposées aux échantillons correspondent à une humidité relative de 50% et une température de 49 °C. Cette température plus basse que la température moyenne de séchage des feuilles de caoutchouc naturel a été volontairement choisie pour augmenter la durée de la période de séchage à vitesse constante et pour pouvoir effectuer des mesures pendant cette phase.

c) Déroulement d'une expérience

A différents instants du séchage on prélève un échantillon de caoutchouc naturel pour:

- effectuer une pesée de l'échantillon;
- mesurer le volume de l'échantillon.

La masse volumique apparente du caoutchouc naturel est définie par:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V} \quad (21-1)$$

m_s : Masse anhydre de l'échantillon mesurée après dessiccation complète;

V : Volume de l'échantillon hydraté.

La teneur en eau moyenne est définie par:

$$\bar{v} = \frac{m_e}{m_s} = \frac{\rho_e}{\rho_s} \quad (21-2)$$

m_e : masse d'eau de l'échantillon déterminée à l'étuve.

ρ_e : masse volumique apparente de l'eau.

S.22 RESULTATS EXPERIMENTAUX-INTERPRETATION

1. Résultats

Les points de la figure 22- 1 représentent la variation de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc ρ_s en fonction de la teneur en eau moyenne w de l'échantillon.

Dans l'intervalle de teneur en eau étudié ($0\% < \bar{w} < 32\%$) les points expérimentaux de la figure 22- 1 donnent la relation traduisant la contraction volumique de l'échantillon en fonction de la teneur en eau. On notera que cette relation est indépendante de l'épaisseur de la feuille.

2. Interprétation des résultats par une hypothèse de structure diphasique du caoutchouc naturel

Pour interpréter analytiquement la relation expérimentale mise en évidence figure 22- 1, supposons que le caoutchouc naturel présente une structure diphasique. Sous cette condition, le volume de l'échantillon hydraté V est égal à la somme du volume de la phase solide V_s' et de l'eau V_e' :

$$V = V_s' + V_e' \quad (22-1)$$

En substituant (22- 1) dans (21- 1), il vient:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s' + V_e'} \quad (22-2)$$

ou encore:

$$\rho_s = \frac{m_s}{\frac{m_s}{\rho_s^*} + \frac{m_e}{\rho_e^*}} \quad (22-3)$$

avec ρ_e^* : Masse volumique réelle de l'eau ($0,99 \text{ g/cm}^3$)

ρ_s^* : Masse volumique réelle de la phase solide du caoutchouc naturel.

La microscopie électronique a montré (S. 13) qu'à l'état déshydraté, le caoutchouc naturel est compact, la masse volumique réelle de la phase solide du caoutchouc naturel ρ_s^* sera ultérieurement supposée indépendante de la teneur en eau et égale à la valeur de la masse volumique apparente ρ_s pour une teneur en eau nulle. D'après la figure 22- 1 cette valeur est égale à $0,893 \text{ g/cm}^3$.

D'après la relation (21-2), la relation (22-3) s'écrit:

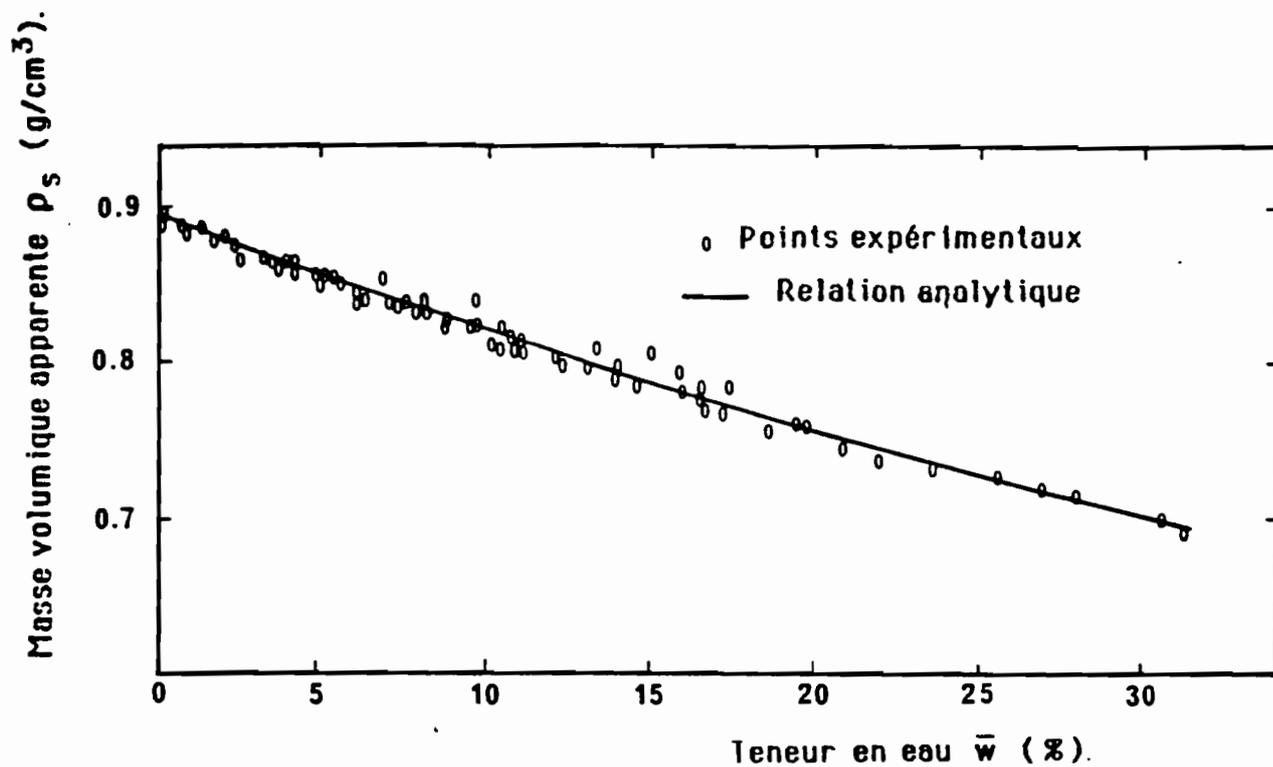


FIGURE 22-1: Variation de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc naturel en fonction de la teneur en eau moyenne de l'échantillon.

$$\rho_s = \rho_s^* \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_s^*}\right) \quad (22-4)$$

Ou encore, en fonction de la teneur en eau moyenne \bar{w} :

$$\rho_s = \frac{\rho_s^* \rho_o}{\rho_o + \rho_s^* \bar{w}} \quad (22-5)$$

La relation analytique (22-5) représentée figure 22-1 en trait continu est une bonne approximation de l'ensemble des points expérimentaux. Cette relation est satisfaisante pour décrire la contraction de la structure au cours du séchage. La bonne concordance entre l'expérience et la théorie suggère que l'hypothèse diphasique, qui est à la base de la relation 22-5, est satisfaisante. Cette hypothèse sera adoptée par la suite.

De plus la relation (22-6) pose comme hypothèse que ρ_s^* est constante au cours du séchage, cette hypothèse semble également vérifiée au vu de la figure 22-1.

Établissons pour la suite de l'étude la relation entre la masse volumique du caoutchouc hydraté ρ et la teneur en eau moyenne \bar{w} :

$$\rho = \rho_s + \rho_o = \rho_s (1 + \bar{w}) \quad (22-6)$$

ou encore, d'après (22-5):

$$\rho = \rho_s^* \rho_o \frac{(\bar{w} + 1)}{\rho_o + \rho_s^* \bar{w}} \quad (22-7)$$

C. ISOTHERME DE DESORPTION

On se propose de vérifier si l'isotherme de désorption du caoutchouc naturel issu du latex de Côte d'Ivoire diffère de celles obtenues à partir de latex d'origines différentes.

S.25 DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE

1. Principe des expériences

Le principe des expériences consiste à placer dans une enceinte fermée, réglée en température, des échantillons de caoutchouc naturel au-dessus d'une solution de sels saturés régulant l'humidité relative de l'air.

L'équilibre est considéré atteint lorsque la variation de la masse de l'échantillon de caoutchouc naturel devient négligeable. Pour chaque état d'équilibre, la teneur en eau w de l'échantillon est déterminée par pesée. La connaissance de w , de la température T de l'expérience, de l'humidité relative HR permet de déterminer l'isotherme de désorption.

2. Dispositif expérimental-Mode opératoire

a) dispositif expérimental et mesures

On présente figures 25-1 et 25-2 l'ensemble du dispositif expérimental. Il se compose de plusieurs récipients dans lesquels la pression partielle de la vapeur d'eau est maintenue constante grâce à des solutions saturées de sel. Ces récipients sont placés dans un bain régulé en température par un thermostat à immersion. Pour éviter toute condensation à la base du bouchon lors d'expériences à fortes humidités relatives de l'air, les bocaux sont immergés totalement dans l'eau (Fig. 25-2).

Pour mesurer la masse, les échantillons sont extraits des récipients.

b) Préparation des échantillons

Les conditions d'usinage sont les suivantes:

- DRC de référence 15 %;
- pH de coagulation 4,8;
- maturation du coagulum \approx 18 heures;
- laminage progressif des coagulum en trois passes ($MR = 0,4; 0,27$ et $0,15$).

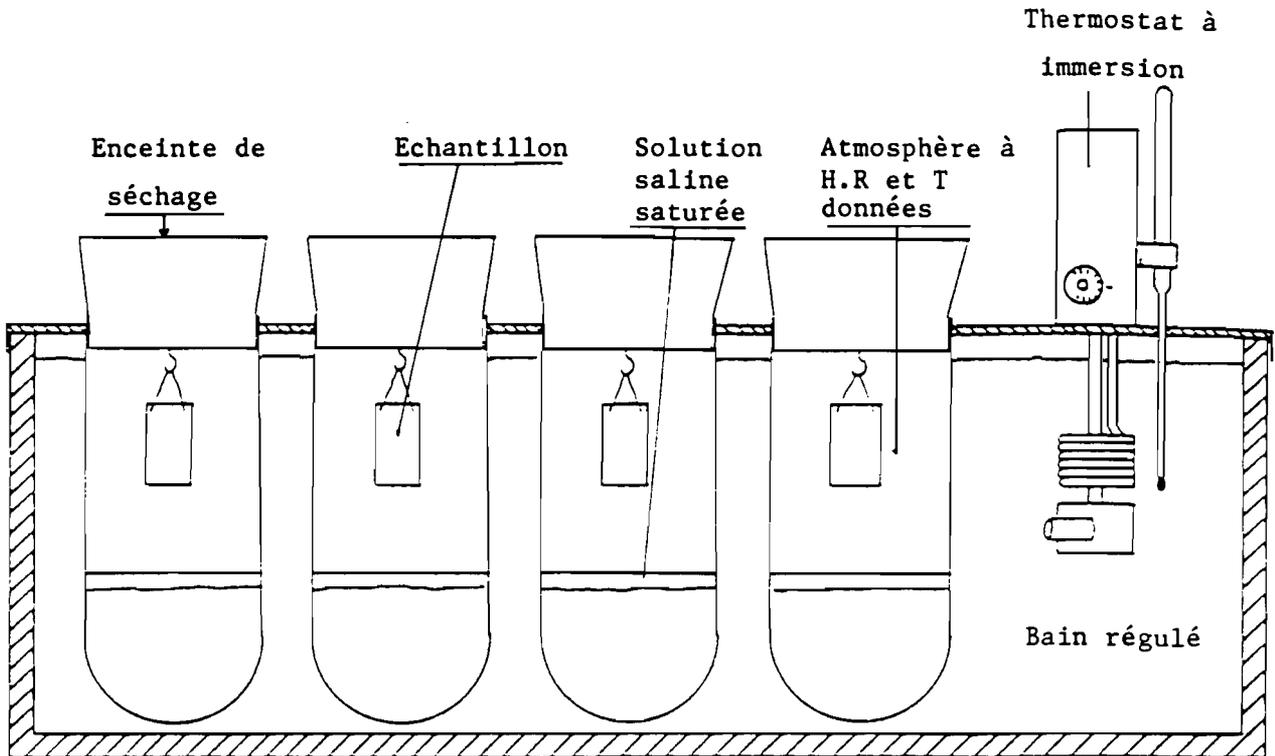


FIGURE 25-1: Dispositif de séchage pour les faibles humidités relatives de l'air.

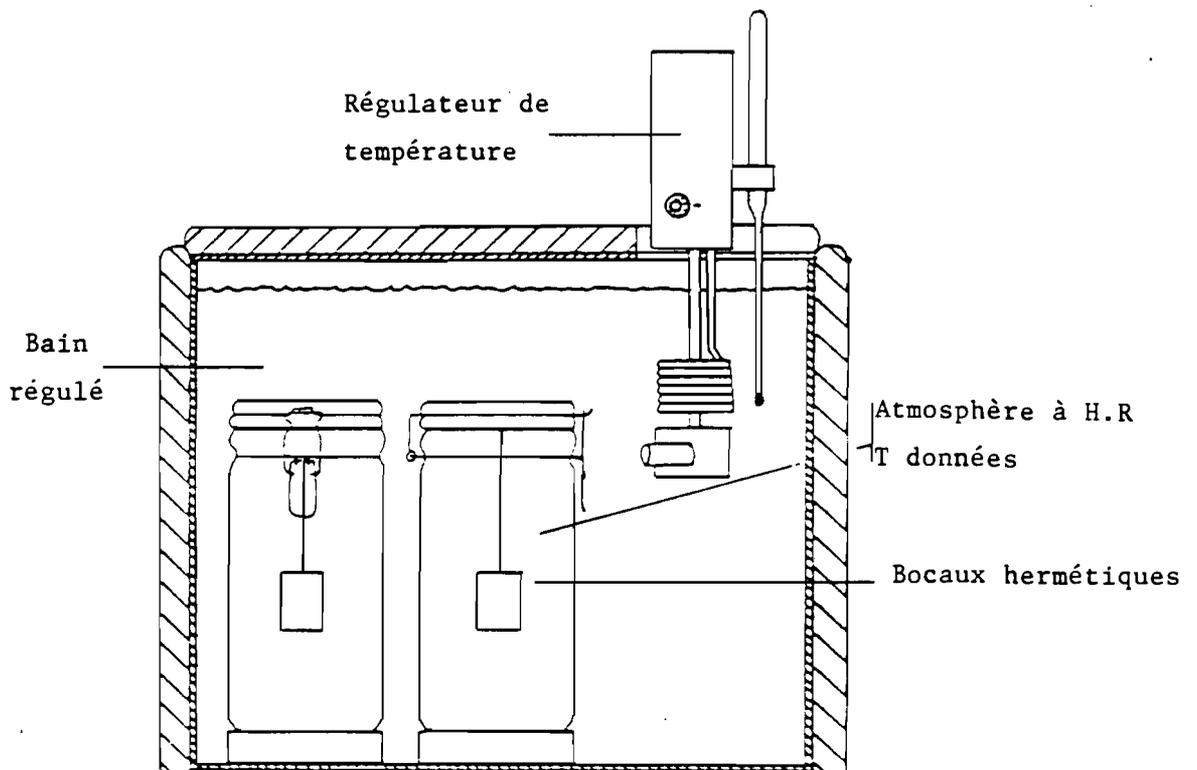


FIGURE 25-2: Dispositif de séchage pour les fortes humidités relatives de l'air.

Après laminage et lavage, les échantillons sont prélevés à l'aide d'un emporte pièce rectangulaire dans une feuille de caoutchouc naturel. Les dimensions des échantillons sont les suivantes:

- largeur 38 mm ;
- longueur 57 mm ;
- les épaisseurs sont données tableau 25-2; elles sont comprises entre 2,15 et 5,15 mm.

c) Conditions expérimentales

Les expériences ont été menées en désorption. Elles ont été réalisées à 60 °C pour cinq valeurs de l'humidité relative de l'air (30%, 43%, 76%, 82% et 96%) réglées par des sels saturés.

SEL	HUMIDITE RELATIVE HR à 60 °C
Chlorure de magnésium	30 %
Nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	43 %
Chlorure de sodium NaCl	76 %
Nitrate de potassium KNO_3	82 %
Sulfate de potassium K_2SO_4	96 %

TABLEAU 25-1: Différents sels utilisés

3. Isotherme de désorption du caoutchouc naturel

a) Résultats expérimentaux

Nos expériences nous ont permis de déterminer les teneurs en eau d'équilibre pour les humidités relatives de l'air asséchant adoptées. Le tableau 25-2 donne les valeurs de w_{eq} pour les différentes épaisseurs des échantillons et humidités relatives de l'air ainsi que la valeur moyenne d'équilibre pour chaque humidité relative de l'air.

HR (%)	Épaisseur (mm)	w_{eq} (%)	w_{eq} moyen (%)
30	2,76	0,1	0,105
	5,15	0,105	
	2,30	0,12	
	2,18	0,094	
43	2,30	0,15	0,14
	2,15	0,13	
76	2,26	0,55	0,49
	2,29	0,43	
82	2,14	0,58	0,58

TABLEAU 25-2: Teneur en eau d'équilibre pour différentes épaisseurs et humidités relatives de l'air.

A 60 °C et à 96% d'humidité relative, l'échantillon de caoutchouc naturel s'est mis à fluer sous son propre poids, rendant toute mesure impossible.

Les points d'équilibre obtenus sont représentés figure 25-3 et comparés aux résultats obtenus par différents auteurs. On peut constater sur cette figure une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux. La figure 25-3 amène les commentaires suivants:

- l'isotherme de désorption est peu sensible à l'origine du latex utilisé et à la température;
- le caoutchouc naturel est un matériau peu hygroscopique, la déviation de l'humidité relative d'équilibre par rapport à 1 ne se fait sentir qu'au-dessous de 2 à 3% de teneur en eau.

La déviation de la pression de vapeur d'équilibre par rapport à la pression de vapeur saturante au dessous de 3 % peut être attribuée à :

- l'adsorption de l'eau à la surface des globules de caoutchouc;
- à l'accroissement de la concentration en soluté dans le sérum lié à la disparition de l'eau;

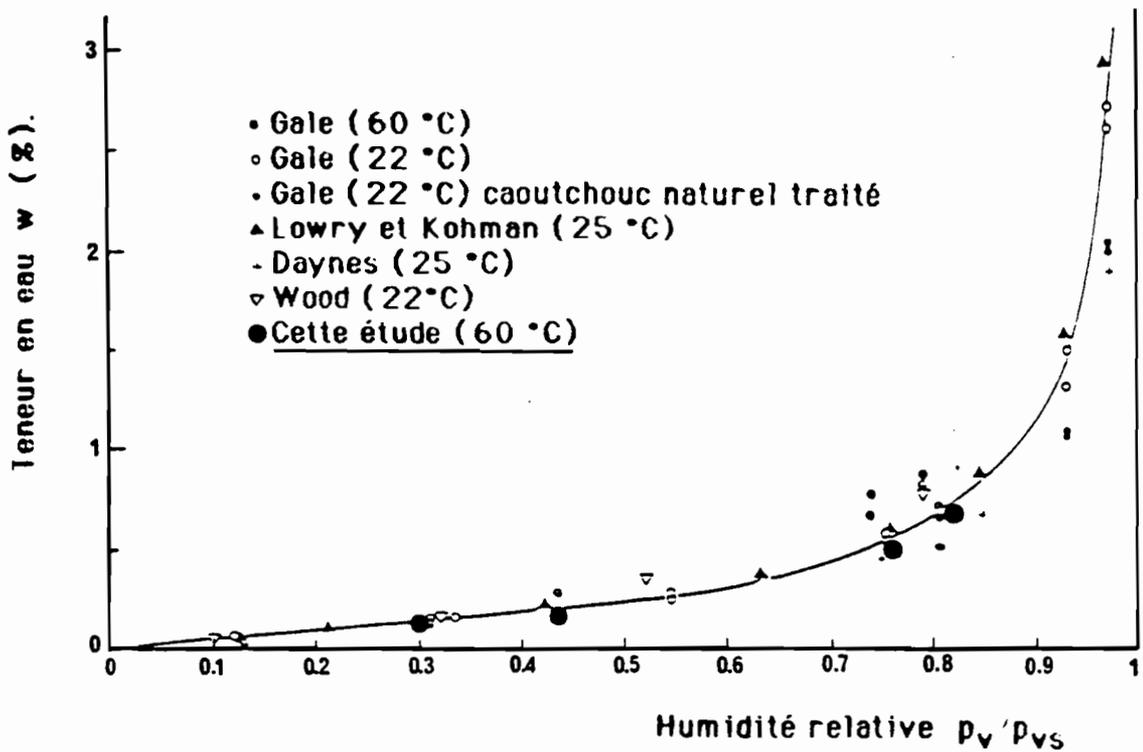


FIGURE 25-3: Isotherme de désorption du caoutchouc naturel.

Références: GALE R.S. (1959, 1, p.52)

LOWRY H.H. et KOHMAN G.T. (1927, 1)

DAYNES H.A. (1932, 1)

WOOD R.I. (1952, 1)

b) Approximation de l'isotherme de désorption du caoutchouc naturel

Compte tenu de la faible dispersion des points expérimentaux (Fig.25-3) obtenus par les différents auteurs, les valeurs moyennes suivantes de w_{eq} ont été adoptées pour $22\text{ °C} < T < 60\text{ °C}$:

w (%)	0	0,05	0,09	0,13	0,19	0,24	0,3	0,43	0,68	1,14	1,84	2,5	3
HR (%)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,97	0,98

Il existe dans la littérature de nombreuses formules d'approximation des isothermes de désorption. Elles ont été testées pour divers produits ^{1,2,3,4}.

Dans notre cas, la meilleure approximation des points expérimentaux a été obtenue par une équation de type D'ARCY et WATT. Cette relation s'écrit:

$$\bar{w}_{eq} = [(a_w \cdot A_2 \cdot B_2) / (1 + (A_2 \cdot a_w))] + [C_2 \cdot a_w] + [(a_w \cdot D_2 \cdot E_2) / (1 - a_w \cdot D_2)] \quad (25-1)$$

où a_w est l'activité de l'eau: $a_w = p_v(T)/p_{vs}(T)$

Les valeurs des coefficients obtenus sont:

$$A_2 = 5,4868$$

$$B_2 = -0,4271$$

$$C_2 = 0,7333$$

$$- D_2 = 0,9966$$

$$E_2 = 0,0919$$

La précision de l'ajustement est estimée par la valeur de l'erreur relative moyenne; notée E.R.M., et définie par la relation:

$$E.R.M. = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\bar{w}_{eq, i} - \bar{w}_{eq, i}^{cal}|}{\bar{w}_{eq, i}} \quad (25-2)$$

[1] BOUQUET R. and al. (1978, 3)

[2] BAKSI A.S. et LABUZA T.P. (1985, 4)

[3] SCHAR W. et RUEGG M. (1985, 5)

[4] BIZOT H. et al. (1983, 3)

Avec:

$\bar{w}_{eq,i}$: i^{ème} valeur de la teneur en eau moyenne mesurée;

$\bar{w}_{eq,i}^{cal}$: i^{ème} valeur de la teneur en eau moyenne calculée;

N : Nombre total de points de mesure

La relation (25-1) est représentée en trait plein sur la figure (25-3). L'erreur relative moyenne E.R.M. est de 4,6 %; l'ajustement utilisé est satisfaisant.

D. EXPERIENCE DE CONGELATION-MISE EN EVIDENCE D'UNE SURFUSION DU SERUM DANS LE CAOUTCHOUC NATUREL

Lors d'une expérience de congélation préparatoire à la mise au point d'un procédé de découpe du caoutchouc naturel qui sera utilisé lors des expériences présentées partie III, nous avons constaté l'apparition d'un phénomène de surfusion.

Bien que l'étude de ce problème dépasse le cadre de cette thèse et que nous n'ayons pu donner une interprétation satisfaisante de ce phénomène, il paraît intéressant de rapporter les faits expérimentaux bruts pour une éventuelle poursuite de ce travail.

S.27 BUT ET PRINCIPE DES EXPERIENCES

Le but poursuivi est de préciser le domaine de teneur en eau pour lequel le phénomène de surfusion apparaît. Le principe des expériences consiste à congeler des échantillons de caoutchouc naturel à diverses teneurs en eau et de suivre l'abaissement de sa température au cours de cette congélation.

S.28 DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE

1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental se compose de deux enceintes de mesure:

- la première permet de faire varier la teneur en eau de l'échantillon (enceinte A);
- la seconde permet, pour une teneur en eau donnée, d'abaisser progressivement la température de l'échantillon (enceinte B).

L'enceinte A est schématisée figure 28-1; elle est constituée par un bécber de 2 litres placé dans un bain thermostaté à 50 °C. L'humidité relative de l'air dans le bécber est maintenue à 47% par l'intermédiaire d'une solution d'acide sulfurique (ANNEXE I B). Un échantillon de caoutchouc naturel placé au-dessus de la solution voit sa teneur en eau décroître au cours du temps.

L'enceinte B est constituée d'un groupe régulé à -28 °C.

2. Mesure des variables

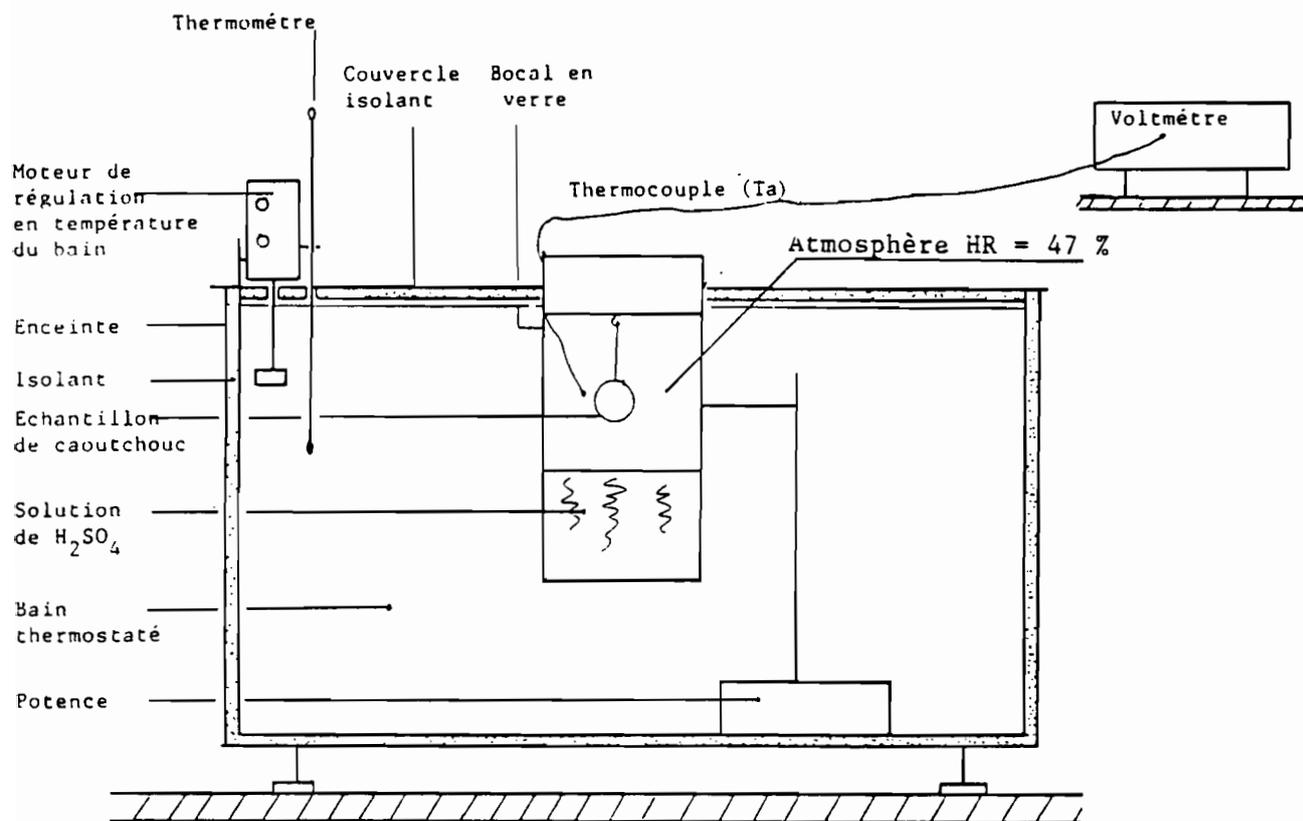


FIGURE 28-1: Schéma du dispositif expérimental.

a) Mesure de la teneur en eau

L'ensemble, échantillon de caoutchouc naturel et thermocouple est prélevé à différents instants du séchage et pesé à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg). En fin d'expérience, après déshydratation complète de l'échantillon, la mesure de la masse anhydre donne accès à l'évolution de la teneur en eau de l'échantillon.

b) Mesure de l'évolution de la température lors du refroidissement de l'échantillon

La variation de la température lorsque l'échantillon est placé dans l'enceinte B est mesurée à l'aide d'un thermocouple disposé au centre de l'échantillon. Cette évolution de température résulte des échanges thermiques de l'échantillon avec l'extérieur et des modifications internes liées à la congélation du sérum.

3. Mode opératoire des expériences

a) Préparation des échantillons

Pour ces expériences deux latex ont été utilisés:

- le premier est du latex de Côte d'Ivoire "non dénaturé";
- le second est du latex "purifié" c'est à dire débarrassé des éléments non caoutchouc contenu dans le sérum.

Les conditions d'usinage des coagulums sont les suivantes:

- DRC de référence 15%;
- pH de coagulation 4,8;
- maturation \approx 18 heures;
- MR \approx 0,3.

Après laminage de feuilles d'épaisseurs moyennes 10 mm, on prélève à l'aide d'un emporte pièce des échantillons de 38 mm de diamètre. Le thermocouple est implanté au centre de l'échantillon dans un trou préalablement réalisé à l'aide d'une aiguille hypodermique. Ce thermocouple est isolé de l'air asséchant par collage à la surface de l'échantillon. Trois échantillons ont été préparés, les deux premiers (N°1 et N°2) à partir du latex "non dénaturé" et le troisième échantillon (N°3) à partir d'un latex "purifié".

4. Déroulement d'une expérience

L'échantillon est placé dans l'enceinte A. A différents instants, celui-ci est extrait de l'enceinte et une pesée est réalisée. L'échantillon est ensuite placé dans le groupe frigorifique (enceinte B) maintenu à -28°C . Durant cette opération, le thermocouple placé au centre de l'échantillon donne l'évolution de la température de refroidissement T' . Il a été vérifié, par pesées effectuées avant et après l'opération de congélation, que celle-ci n'introduit aucune perte de masse notable. Cette opération qui dure en moyenne 20 minutes, ne modifie pas de façon trop sensible le déroulement du séchage de l'échantillon. A la fin de l'expérience, l'échantillon est déshydraté au-dessus d'une solution d'acide sulfurique concentrée imposant une humidité relative de l'air inférieure à 0,1 %.

S.29 PRESENTATION DES RESULTATS

1. Cinétique de séchage

On présente figure 29-1 la cinétique de séchage de l'échantillon N° 1. Cette figure met en évidence les deux périodes caractéristiques de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel (S.4): une première période de séchage à vitesse constante ($40 \% < \bar{w} < 80 \%$), et une deuxième période de séchage à vitesse décroissante ($\bar{w} < 40 \%$). Les lettres indicées C_i permettent d'identifier les différents instants où l'échantillon est prélevé pour la congélation.

2. Température de refroidissement de l'échantillon

Les figures 29-2, 29-3 et 29-4 représentent les variations de la température T lorsque l'échantillon est placé dans l'enceinte B. Deux familles de courbes sont observées aux différents instants de la cinétique de séchage (point C_i de la figure 29-1):

- La première qui correspond aux courbes C_1 à C_4 (Fig. 29-2, échantillon N°1), C_1 à C_3 (Fig. 29-3, échantillon N°2) et C_1 à C_5 (Fig. 29-4, échantillon N°3) est marquée par des paliers en température caractéristique d'un phénomène de congélation du sérum;
- La seconde qui correspond aux courbes C_5 à C_{19} (Fig. 29-2, échantillon N°1), C_4 à C_{15} (Fig. 29-3, échantillon N°2) et C_6 à C_{13} (Fig. 29-4, échantillon N°3) est caractérisée par des remontées en température liées à l'apparition d'une surfusion* du sérum contenu dans l'échantillon.

Par la suite on note T_F l'abaissement de la température de fusion par rapport à 0°C :

- T_F correspond au palier pour la première famille de courbes;
- T_F correspond au sommet de la remontée de température pour la seconde famille de courbes.

S.30 Interprétation des résultats

L'ensemble des résultats ci-dessus confirme que la surfusion apparaît pendant la période à vitesse décroissante. Cette observation est faite sur les échantillons N° 1,2,3.

La figure 29-5 représente la vitesse de séchage et l'abaissement du point de fusion T_F en fonction de la teneur en eau. Cette figure met en évidence la coïncidence entre le premier point critique de séchage et l'apparition de la surfusion.

La figure 29-4 qui correspond à un échantillon dont le latex a été débarassé des éléments non caoutchouc ne diffère pas notablement des figures 29-2 et 29-3 correspondant au latex non dénaturé; il semble donc que l'apparition de la surfusion ne soit pas liée à la présence des solutés dans le sérum.

Les travaux d'HOMSHAW [1] concernant l'étude de la congélation de l'eau dans les milieux poreux non déformables saturés d'eau montrent qu'il est probable qu'une surfusion apparaisse dès que les pores ont une forme en "bouteille d'encre", c'est à dire lorsqu'ils présentent une variation brutale de leur diamètre.

On peut penser que le "croûtage" qui apparaît à la surface du caoutchouc naturel s'accompagne d'une contraction des pores en surface qui pourrait être à l'origine de l'apparition de la surfusion. Cette hypothèse devrait être étayée par une observation de l'évolution de l'espace

* " La surfusion est un état métastable dans lequel se trouve une substance restée liquide à une température inférieure à son point de congélation sous la pression atmosphérique". HOMSHAW (1980, 2, p.10)

[1] HOMSHAW (1980, 2)

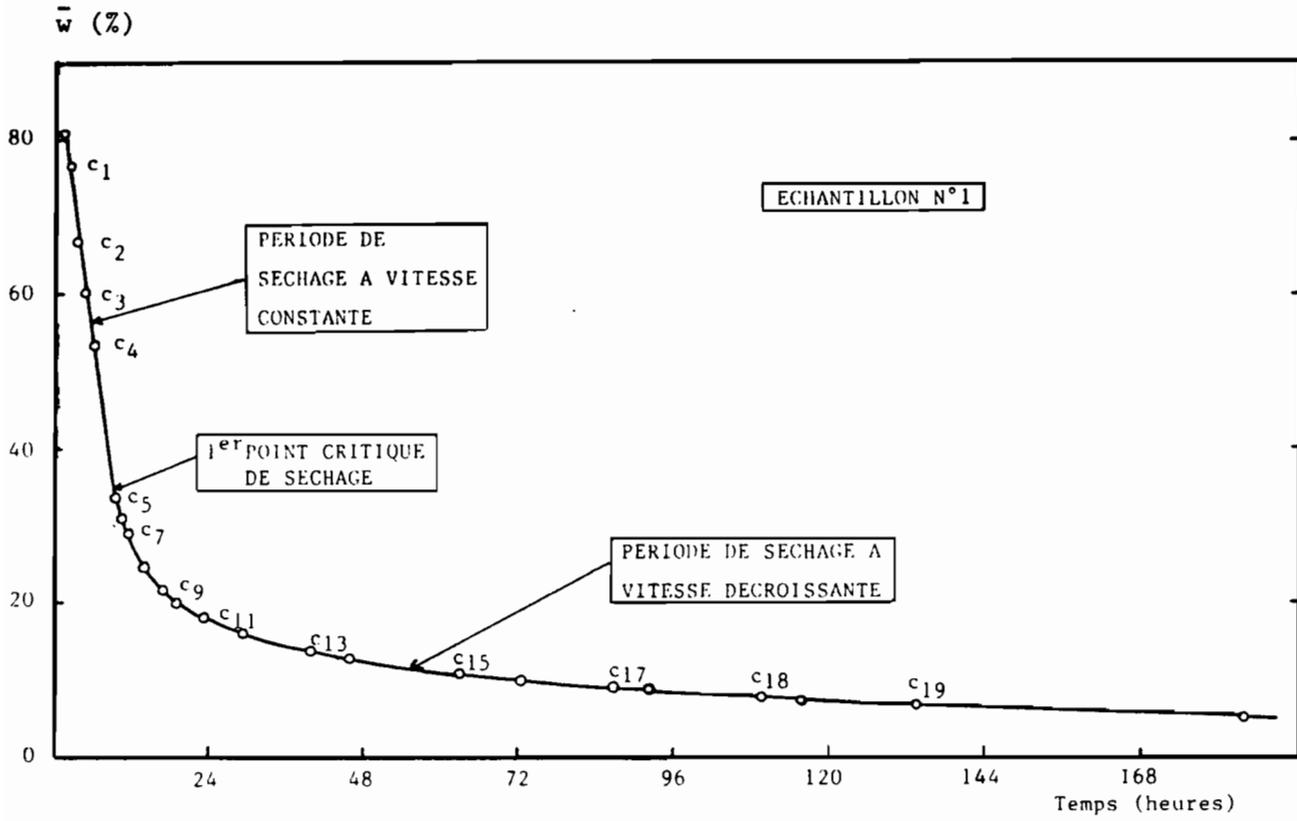


FIGURE 29-1: Cinétique de séchage d'un échantillon de caoutchouc naturel. Les lettres indicées c_i représentent les différents instants du prélèvement d'un échantillon pour la congélation.

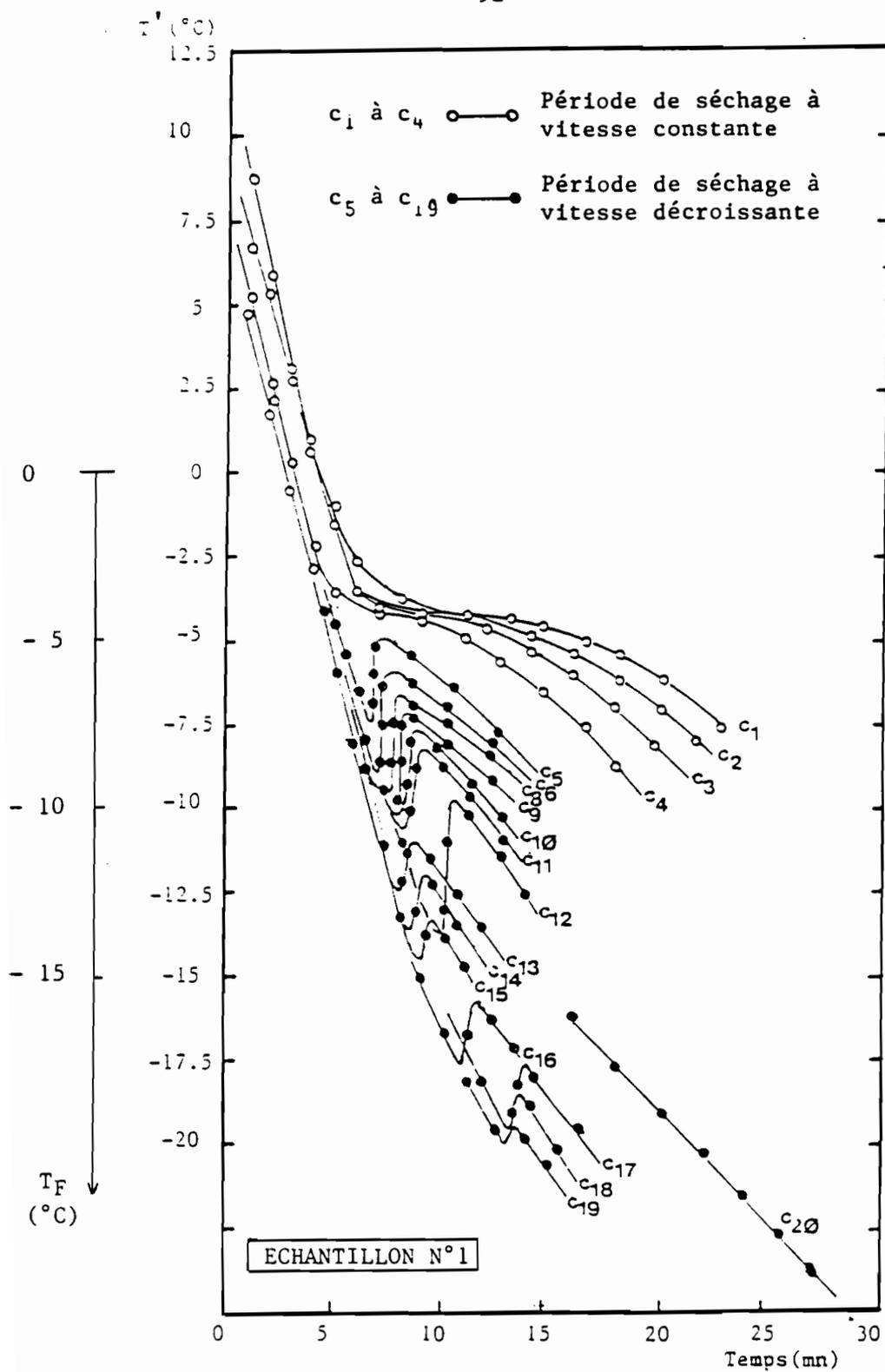


FIGURE 29-2: Variation de la température de refroidissement T' en fonction du temps.

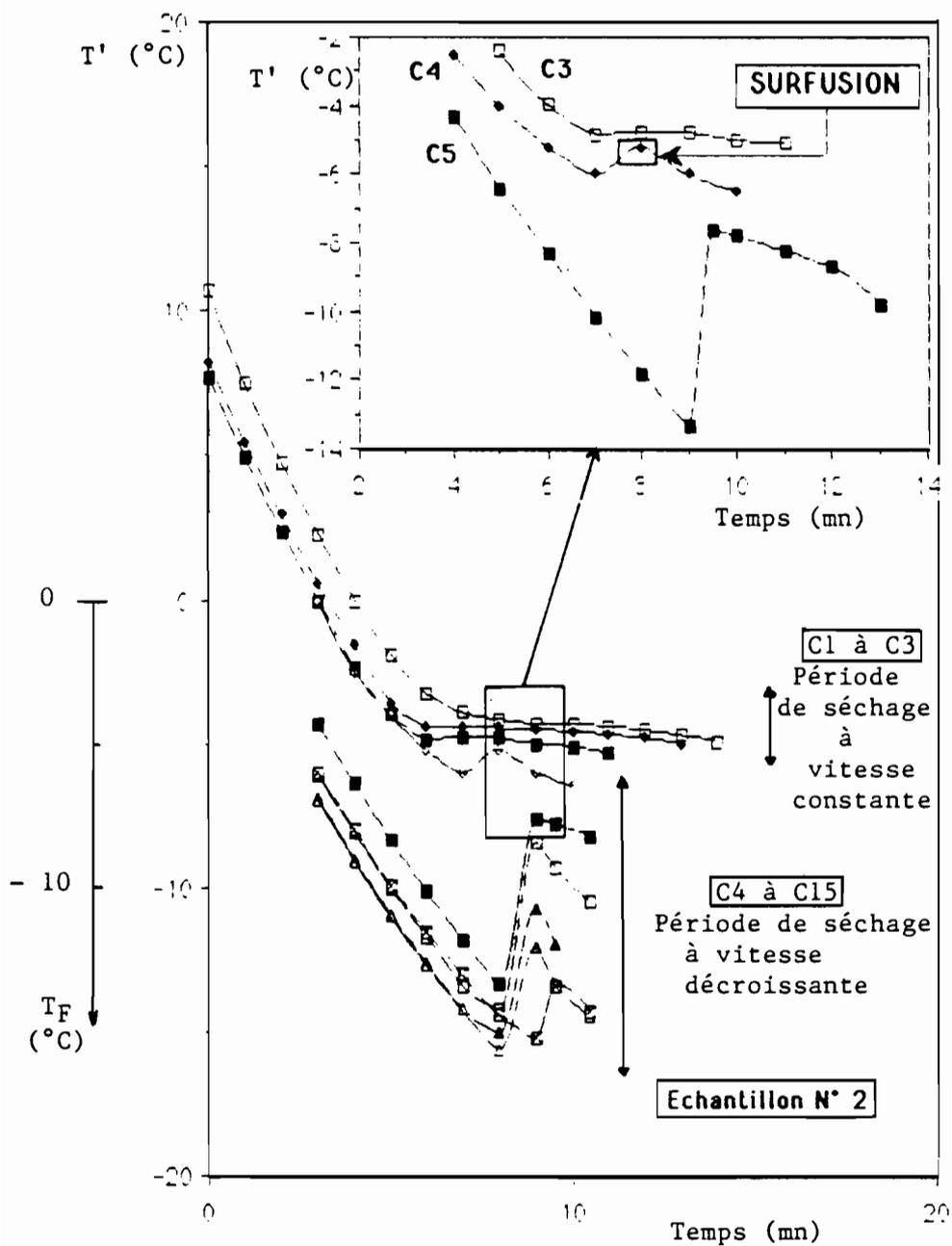


FIGURE 29-3: Variation de la température de refroidissement T' en fonction du temps.

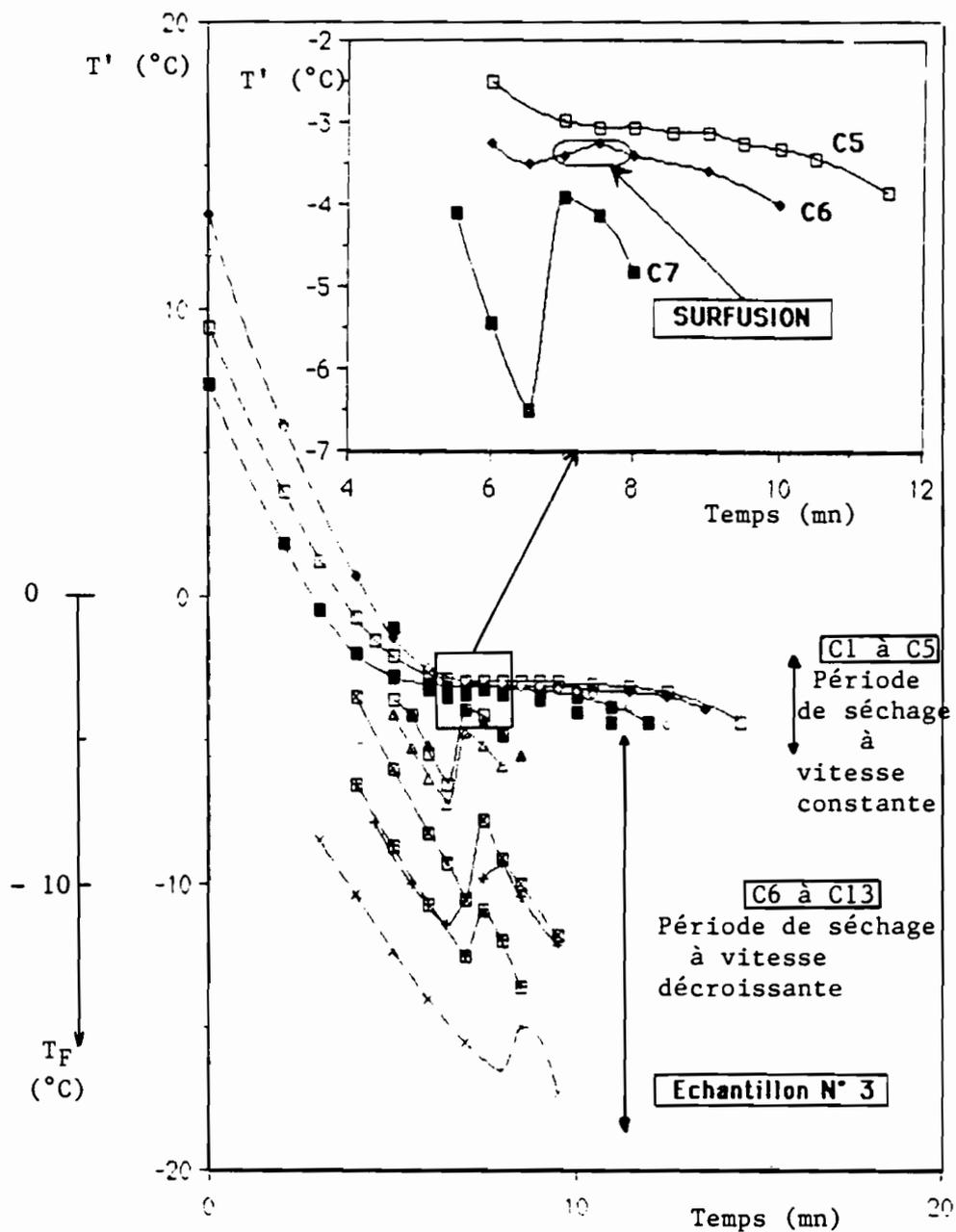


FIGURE 29-4: Variation de la température de refroidissement T' en fonction du temps.

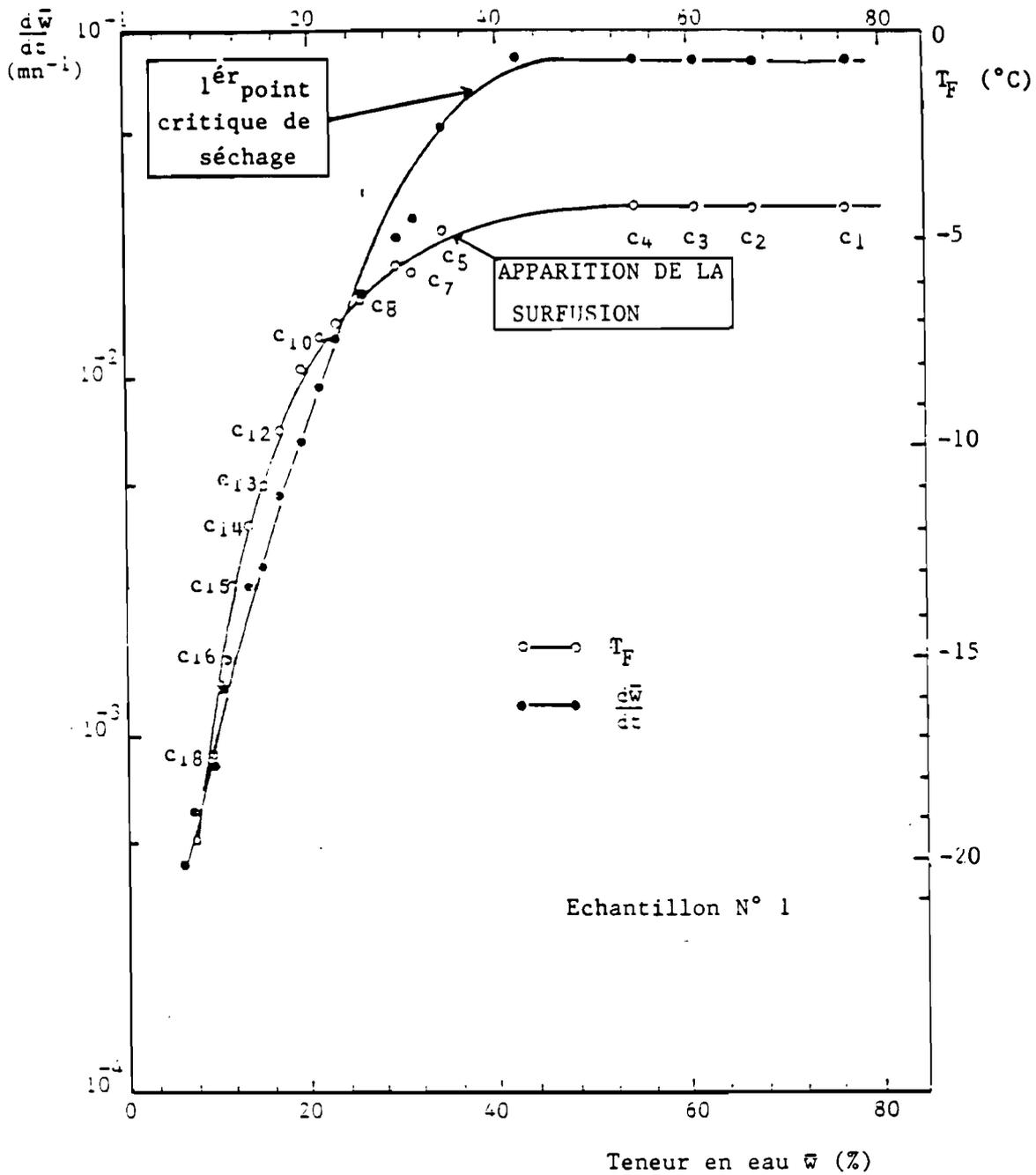


FIGURE 29-5: Vitesse de séchage et variation de la température T_F en fonction de la teneur en eau moyenne de l'échantillon.

poral le long du processus de séchage.

Les expériences sommaires de surfusion rapportées ici ne permettent pas d'aller plus loin dans l'interprétation; il faudrait pour cela passer à des techniques d'analyses par microcalorimétrie à basse température ¹ qui dépassent le cadre de cette étude. Ces techniques qui, pour l'instant, n'ont été appliquées qu'à des milieux non déformables (sols, céramiques) ^{1,2} pourraient être à l'avenir un moyen pour caractériser l'évolution de l'espace poral du caoutchouc lors du séchage.

[1] HOMSHAW (1980, 2, p.22)

[2] QUINSON et all (1976, 1)

PARTIE II

**MODELISATION MATHEMATIQUE LOCALE
DES TRANSFERTS LORS DU SECHAGE
DU CAOUTCHOUC NATUREL**

A. MODELE MATHEMATIQUE LOCAL DE TRANSFERT EN MILIEU POLYPHASIQUE

Pour aborder la modélisation locale des transferts internes lors du séchage du caoutchouc naturel nous avons adopté la méthode suivante:

- Réalisation d'un modèle mathématique local de transfert en milieu polyphasique.
- A partir des hypothèses suggérées par l'expérience et en particulier par les résultats de la partie I, élaboration d'un modèle simplifié de séchage du caoutchouc naturel.

S.31 HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES -VARIABLES DU MODELE

Dans cette partie on considère un milieu polyphasique dont chaque phase peut être composée de plusieurs constituants.

On se propose d'élaborer un modèle local de non équilibre basé sur la Mécanique des Milieux Hétérogènes ¹ et de la Thermodynamique des Processus Irréversibles.

- Hypothèse 1 : La température sera supposée identique dans les phases.
- Hypothèse 2 : On supposera que les vitesses et accélérations des phases et constituants sont faibles, en particulier les termes quadratiques de vitesse seront négligés.
- Hypothèse 3 : On considèrera qu'aucune réaction chimique ne se développe entre les phases et constituants du milieu

Ces hypothèses sont généralement satisfaites lors du séchage de matériaux poreux finement divisé.

De manière générale une variable se présentera sous la forme : $x_{\alpha i}$. L'indice α se rapporte à la phase et l'indice i se rapporte au constituant de la phase.

Convention sur les indices de sommation :

Le symbole Σ indique que la sommation doit être étendue à toutes les phases α du milieu; le symbole Σ indique que la sommation porte sur tous les constituants i de la phase α .

1 . Masses volumiques apparentes et vitesses

La masse volumique apparente du constituant i de la phase α est notée : $\rho_{\alpha i}$

La masse volumique apparente totale du milieu est définie par :

$$\rho = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (31-1)$$

[1] TRUESDELL C. , TOUPIN R. (1960, 3)

La masse volumique apparente de la phase α est définie par :

$$\rho_{\alpha} = \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (31-2)$$

Il en résulte :

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad (31-3)$$

2. Paramètres cinématiques

* Vitesses de filtration :

On notera $v_{\alpha i}^k$ la vitesse phénoménologique du constituant i de la phase α .

Cette vitesse correspond à un flux en masse du constituant αi de la forme :

$$\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k$$

On définit :

- La vitesse barycentrique du milieu v^k , par :

$$\rho v^k = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (31-4)$$

- La vitesse barycentrique de la phase α , v_{α} , par :

$$\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (31-5)$$

Il résulte de (31-4) et (31-5) :

$$\rho v^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (31-6)$$

* Flux de diffusion :

Le flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble, noté $J_{\alpha i}^k$, est défini par :

$$J_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k) \quad (31-7)$$

On définit le flux de diffusion J_{α}^k de la phase α par rapport au mouvement barycentrique du milieu par :

$$J_{\alpha}^k = \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k - v^k) \quad (31-8)$$

Le flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de la phase α , noté $J_{\alpha i}^k$, est défini par :

$$J_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k) \quad (31-9)$$

En sommant (31-9) pour tous les constituants i de la phase α , il vient :

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k) \quad (31-10)$$

Soit

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (31-11)$$

D'après (31-2), (31-3) et (31-5) :

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = 0 \quad (31-12)$$

De même en sommant (31-8) pour toutes les phases α :

$$\sum_{\alpha} J_{\alpha}^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k - v^k) \quad (31-13)$$

D'après (31-6) et (31-3) :

$$\sum_{\alpha} J_{\alpha}^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} v_{\alpha}^k - v^k \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} = 0 \quad (31-14)$$

3 . Paramètres thermodynamiques

*** Energie interne :**

On notera $u_{\alpha i}$ l'énergie interne par unité de masse du constituant i de la phase α . L'énergie interne totale du milieu par unité de masse, notée u est définie par :

$$\rho u = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} \quad (31-15)$$

On définit de même l'énergie interne par unité de masse de la phase α , u_α , par :

$$\rho_\alpha u_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} \quad (31-16)$$

* Entropie :

On notera $s_{\alpha i}$ l'entropie par unité de masse du constituant i de la phase α . L'entropie totale du milieu par unité de masse s , est donnée par :

$$\rho s = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} \quad (31-17)$$

On définit de même l'entropie par unité de masse de la phase α , s_α , par :

$$\rho_\alpha s_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} \quad (31-18)$$

* Température :

La température de toutes les phases et constituants est notée T .

4. Choix des variables d'état

Les variables d'état choisies pour définir l'état du système sont :

- Les masses volumiques apparentes des constituants i de la phase α : $\rho_{\alpha i}$
- La température du milieu : T

En utilisant les principes de la mécanique et de la thermodynamique nous allons écrire les équations de bilan de masse, de quantité de mouvement et d'énergie interne ; puis nous établirons le bilan d'entropie et la source d'entropie du système.

S.32 EQUATIONS DE BILAN DE MASSE

1. Forme générale des bilans

Dans un milieu hétérogène le bilan de masse pour un constituant est de la forme : ¹

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha i} = -(\rho_{\alpha i} \cdot v_{\alpha i}^k)_{,k} + \hat{C}_{\alpha i} \quad (32-1)$$

$\hat{C}_{\alpha i}$: Apport de masse au constituant i de la phase α par unité de volume de milieu poreux et de temps en provenance des autres constituants et phases.

[1] TRUESDELL C., TOUPIN R. (1960, 3, p.472)

2. Bilan de masse pour l'ensemble du milieu et pour une phase

En sommant (32-1) pour tous les constituants, le bilan de masse de l'ensemble du milieu s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = - (\rho \cdot v^k)_{,k} \quad (32-2)$$

En sommant la relation (32-1) pour tous les constituants de la phase α :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_\alpha = - (\rho_\alpha v_\alpha^k)_{,k} + \hat{C}_\alpha \quad (32-3)$$

Avec :

$$\hat{C}_\alpha = \sum_i \hat{C}_{\alpha i} \quad (32-4)$$

S.33 EQUATIONS DE BILAN DE QUANTITE DE MOUVEMENT

1. Forme générale des bilans de quantité de mouvement

Pour un constituant i de la phase α donné, le bilan de quantité de mouvement s'écrit¹ :

$$\rho_{\alpha i} \dot{\gamma}_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k)_{\alpha i} = - p_{\alpha i, m}^{km} + \rho_{\alpha i} g^k - \lambda_{\alpha i}^k \quad (33-1)$$

$\dot{\gamma}_{\alpha i}^k$: accélération du constituant i de la phase α

$(v_{\alpha i}^k)_{\alpha i}$: dérivée de la vitesse du constituant i de la phase α en suivant le mouvement de ce constituant.

$p_{\alpha i}^{km}$: contrainte partielle phénoménologique du constituant i de la phase α

g^k : accélération de la pesanteur

$\lambda_{\alpha i}^k$: source de quantité de mouvement pour le constituant i de la phase α par unité de volume de milieu poreux, en provenance des autres constituants.

2. Ensemble des constituants et des différentes phases

*Ensemble des constituants :

On pose de façon formelle :

$$\rho \dot{\gamma}^k = \rho \dot{v}^k = - p_{,k}^{km} + \rho \cdot g^k \quad (33-2)$$

p^{km} : contrainte totale phénoménologique du milieu polyphasique

[1] TRUESDELL C., TOUPIN R. (1960, 3, p.567)

* Phase α :

Pour la phase α le bilan de quantité de mouvement est de la forme :

$$\rho_{\alpha} \dot{\gamma}_{\alpha}^k = \rho_{\alpha} (\dot{v}_{\alpha}^k) = -P_{\alpha,m}^{km} + \rho_{\alpha} g^k - \lambda_{\alpha}^k \quad (33-3)$$

λ_{α}^k : source de quantité de mouvement pour la phase α

3. Relations entre gradients de contraintes totales, contraintes partielles et flux de diffusion. Relations entre source de quantité de mouvement, vitesse de changement de phase .

Pour une quantité quelconque, Φ , on définit trois modes de dérivation :

- La dérivée sur place notée : $\partial \Phi / \partial t$
- La dérivée suivant le mouvement barycentrique Φ
- Les dérivées suivant le mouvement d'un constituant i ou d'une phase α

notées respectivement : $(\Phi)'_{\alpha i}$ et $(\Phi)'_{\alpha}$ avec les relations :

$$\dot{\Phi} = \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \Phi_{,m} \cdot v^m \quad (33-4)$$

$$(\Phi)'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \Phi_{,m} \cdot v_{\alpha i}^m \quad (33-5)$$

$$(\Phi)'_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \Phi_{,m} \cdot v_{\alpha}^m \quad (33-6)$$

Appliquons la relation (33-4) à la quantité ρv^k :

$$(\rho v^k)' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} \cdot v^m \quad (33-7)$$

D'après (32-2), la relation (33-7) devient : (cf. annexe II.A)

$$\rho \dot{\gamma}^k = \rho \dot{\gamma}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) + (\rho \cdot v^k \cdot v^m)_{,m} \quad (33-8)$$

D'après (33-2), la relation (33-8) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) = -P_{,m}^{km} - (\rho \cdot v^k \cdot v^m)_{,m} + \rho g^k \quad (33-9)$$

Appliquons la relation (33-5) à la quantité $\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k$:

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,m} \cdot v_{\alpha i}^m \quad (33-10)$$

Compte tenu de (32-1), il vient : (cf. annexe II. B)

$$\rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} \dot{\gamma}_{\alpha i}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (33-11)$$

Compte tenu de (33-1), (33-11) devient :

$$-p_{\alpha i, m}^{km} + \rho_{\alpha i} g^k - \lambda_{\alpha i}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (33-12)$$

D'où :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) = -p_{\alpha i, m}^{km} - (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} + \rho_{\alpha i} g^k - \lambda_{\alpha i}^k + \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (33-13)$$

En sommant (33-13) pour tous les constituants i , compte tenu de (31-1) et (31-4), on obtient :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right] &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) \\ &= \sum_{\alpha} \sum_i [-p_{\alpha i, m}^{km} - (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m}] + \rho g^k + \sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \end{aligned} \quad (33-14)$$

En identifiant (33-9) et (33-14), il vient :

$$p_{,m}^{km} + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} = \sum_{\alpha} \sum_i [p_{\alpha i, m}^{km} + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m}] \quad (33-15)$$

et

$$\sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k = 0 \quad (33-16)$$

(33-15) pouvant s'écrire : (cf. annexe II.C)

$$p_{,m}^{km} = \sum_{\alpha} \sum_i \left[p_{\alpha i, m}^{km} + \left(\frac{j_{\alpha i}^k \cdot j_{\alpha i}^m}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} \right] \quad (33-17)$$

En négligeant les termes quadratiques de vitesse (hypothèse 2), la relation (33-17) devient :

$$p_{,m}^{km} = \sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i, m}^{km} \quad (33-18)$$

Rappelons la relation (36-16):

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (33-19)$$

4. Gradients de contraintes totales dans les phases et contraintes partielles : expression de la source de quantité de mouvement de chaque phase

Appliquons la relation (33-6) à $\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k$ en dérivant suivant le mouvement des trois phases :

$$(\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)'_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) + (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,m} v_{\alpha}^m \quad (33-20)$$

Le premier terme de (33-20) peut s'écrire :

$$(\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)'_{\alpha} = (\rho_{\alpha})'_{\alpha} v_{\alpha}^k + \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k)'_{\alpha} = (\rho_{\alpha})'_{\alpha} v_{\alpha}^k + \rho_{\alpha} \gamma_{\alpha}^k$$

et (33-20) devient d'après (33-6) :

$$\rho_{\alpha} \gamma_{\alpha}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) - \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} + \rho_{\alpha, m} v_{\alpha}^m \right] v_{\alpha}^k + (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,m} v_{\alpha}^m \quad (33-21)$$

En reportant les bilans de masse des phases (32-3) dans (33-21), il vient :

$$\rho_{\alpha} \gamma_{\alpha}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) + (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k v_{\alpha}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (33-22)$$

Soit d'après (33-3) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) = -P_{\alpha, m}^{km} - (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k v_{\alpha}^m)_{,m} + \rho_{\alpha} \cdot g^k - \lambda_{\alpha}^k + \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (33-23)$$

En sommant (33-13) pour tous les constituants de la phase α , il vient :

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) = - \sum_i [P_{\alpha i, m}^{km} + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m}] \\ &+ \rho_{\alpha} \cdot g^k - \sum_i [\lambda_{\alpha i}^k - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k] \end{aligned} \quad (33-24)$$

Ce qui donne par comparaison avec (33-23) :

$$P_{\alpha, m}^{km} = \sum_i P_{\alpha i, m}^{km} + \sum_i [\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m]_{,m} - (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k v_{\alpha}^m)_{,m} \quad (33-25)$$

$$\lambda_{\alpha}^k = \sum_i [\lambda_{\alpha i}^k - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k] + \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (33-26)$$

Compte tenu de l'hypothèse 2, il vient :

$$P_{\alpha,m}^{km} = \sum_i P_{\alpha_i,m}^{km} \quad (33-27)$$

Soit d'après (33-18) :

$$P_{,m}^{km} = \sum_{\alpha} P_{\alpha,m}^{km} \quad (33-29)$$

S.34 BILANS D'ENERGIE INTERNE.

1. Forme générale des bilans d'énergie interne

La température étant supposée identique pour toutes les phases, le bilan d'énergie interne pour chaque constituant, se met sous la forme¹ :

$$\rho_{\alpha_i} (u_{\alpha_i})'_{\alpha_i} = - P_{\alpha_i}^{km} \cdot v_{\alpha_i,m}^k - J_{q\alpha_i,k}^k \quad (34-1)$$

$J_{q\alpha_i,k}^k$: densité de flux de chaleur à travers le constituant α_i

2. Expression sur place du bilan d'énergie interne de chaque constituant

D'après (33-5) :

$$\rho_{\alpha_i} (u_{\alpha_i})'_{\alpha_i} = \rho_{\alpha_i} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} u_{\alpha_i} \right) + u_{\alpha_i,k} \cdot v_{\alpha_i}^k \right] \quad (34-2)$$

D'où d'après (32-1) et (34-1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha_i} u_{\alpha_i}) = - (u_{\alpha_i} \rho_{\alpha_i} v_{\alpha_i}^k)_{,k} + \hat{C}_{\alpha_i} u_{\alpha_i} - P_{\alpha_i}^{km} v_{\alpha_i,m}^k - J_{q\alpha_i,k}^k \quad (34-3)$$

3. Expression sur place du bilan d'énergie interne totale du milieu

Compte tenu de l'expression de l'énergie interne totale du milieu (31-15), le bilan d'énergie interne pour l'ensemble du milieu poreux s'écrit² :

[1] TRUESDELL C., TOUPIN R. (1960, 3, p.613)

[2] TRUESDELL C., TOUPIN R. (1960, 3, p.614)

$$\rho \dot{u} = \sum_{\alpha} \sum_i \left[- (u_{\alpha i} J_{\alpha i}^k)_{,k} - p_{\alpha i}^{km} \cdot v_{\alpha i, m}^k + \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} - J_{q\alpha i, k}^k \right] - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} \left(\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)^2 \quad (34-5)$$

où $J_{\alpha i}^k$ est le flux de diffusion du constituant αi par rapport au mouvement barycentrique défini par (31-7).

Compte tenu de l'hypothèse 2, le dernier terme peut être négligé et (34-5) devient :

$$\rho \dot{u} = \sum_{\alpha} \sum_i \left[- (u_{\alpha i} J_{\alpha i}^k)_{,k} - p_{\alpha i}^{km} v_{\alpha i, m}^k + \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} - J_{q\alpha i, k}^k \right] \quad (34-6)$$

Les transformations qui suivent ont pour but d'écrire le bilan sur place en faisant apparaître les vitesses des phases et les flux de diffusion des constituants par rapport au mouvement barycentrique des phases.

La conservation de la masse de l'ensemble du milieu par unité de volume (32-2), entraîne, d'après (33-4) : (cf. annexe II.A en remplaçant v^k par u)

$$\rho \dot{u} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + (\rho \cdot u \cdot v^k)_{,k} \quad (34-7)$$

D'où en combinant (34-6) et (34-7) compte tenu de (31-7) et de (31-15) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = \sum_{\alpha} \sum_i \left[- (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - p_{\alpha i}^{km} v_{\alpha i, m}^k + \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} - J_{q\alpha i, k}^k \right] \quad (34-8)$$

D'après (31-7) et compte tenu de (33-19) le terme $\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \cdot J_{\alpha i}^k / \rho_{\alpha i}$ peut s'écrire :

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} = \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k - v^k \sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (34-9)$$

Compte tenu de l'hypothèse 2, (34-9) se ramène à :

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} = \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k \quad (34-10)$$

En reportant dans (34-10) dans (34-8), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = \sum_{\alpha} \sum_i \left[-(\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - P_{\alpha i}^{km} v_{\alpha i,m}^k + \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k - J_{\alpha i}^k \right] \quad (34-11)$$

D'après (31-9), (31-12) et (31-16), (34-11) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = & \sum_{\alpha} \sum_i \left[-P_{\alpha i}^{km} v_{\alpha i,m}^k + \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k - J_{\alpha i}^k \right] \\ & - \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} - \sum_{\alpha} \sum_i (u_{\alpha i} J_{\alpha i}^k)_{,k} \end{aligned} \quad (34-12)$$

Considérons le terme $\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k$ de (34-12), d'après (31-9) :

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \left(v_{\alpha}^k + \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}^k \sum_i \lambda_{\alpha i}^k + \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}}$$

Ce qui d'après (33-26) peut s'écrire :

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha} \left(\lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k + \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha}^k - \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \right) + \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}}$$

Compte tenu de l'hypothèse des vitesses faibles, en négligeant les termes quadratiques de vitesse, la relation ci-dessus s'écrit :

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k + \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \quad (34-13)$$

Considérons le terme $\sum_{\alpha} \sum_i P_{\alpha i}^{km} v_{\alpha i,m}^k$ de (34-12) :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i P_{\alpha i}^{km} v_{\alpha i,m}^k &= \sum_{\alpha} \sum_i P_{\alpha i}^{km} \left(v_{\alpha}^k + \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} \\ &= \sum_{\alpha} v_{\alpha,k}^k \sum_i P_{\alpha i}^{km} + \sum_{\alpha} \sum_i P_{\alpha i}^{km} \left(\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} \end{aligned}$$

D'après (33-27) il vient :

$$\sum_{\alpha i} P_{\alpha i}^{km} v_{\alpha, m}^k = \sum_{\alpha} P_{\alpha}^{km} v_{\alpha, m}^k + \sum_{\alpha i} P_{\alpha i}^{km} \left(\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} \quad (34-14)$$

En reportant (34-13) et (34-14) dans (34-12) et en négligeant les termes quadratiques de vitesse, le bilan d'énergie interne totale devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = & - \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} - \sum_{\alpha i} \left(P_{\alpha i}^{km} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} \\ & - \sum_{\alpha i} J_{\alpha i, k}^k - \sum_{\alpha i} (u_{\alpha i} J_{\alpha i}^k)_{,k} + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k - \sum_{\alpha} P_{\alpha}^{km} v_{\alpha, m}^k \\ & + \sum_{\alpha i} \left(\lambda_{\alpha i}^k + P_{\alpha i, k}^{km} \right) \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \quad (34-15) \end{aligned}$$

D'après le bilan de quantité de mouvement (33-1), le dernier terme de (34-15) s'écrit :

$$\sum_{\alpha i} \left(\lambda_{\alpha i}^k + P_{\alpha i, m}^{km} \right) \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} = - \sum_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k J_{\alpha i}^k + g^k \sum_{\alpha i} J_{\alpha i}^k$$

Compte tenu de (31-12) et de l'hypothèse des vitesses et accélérations faibles, ce terme est nul et le bilan total d'énergie interne s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = & \sum_{\alpha} \left[- (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k - P_{\alpha}^{km} v_{\alpha, m}^k \right] \\ & - \sum_{\alpha i} \left[J_{\alpha i, k}^k + \left(P_{\alpha i}^{km} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} + (u_{\alpha i} J_{\alpha i}^k)_{,k} \right] \quad (34-16) \end{aligned}$$

Posons :

$$P_{\alpha i}^{km} = \Pi_{\alpha i}^{km} + p_{\alpha i} \delta^{km} \quad (34-17)$$

avec $\Pi_{\alpha i}^{km}$: Partie déviatorique du tenseur pression du constituant i de la phase α
 $p_{\alpha i}$: Pression partielle phénoménologique du constituant i de la phase α

Compte tenu de (34-17) le terme en double sommation de (34-16) s'écrit :

$$A = \sum_{\alpha} \sum_i \left[J_{q\alpha i, k}^k + \left(\frac{\Pi_{\alpha i}^{km} J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} + \left(p_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} + u_{\alpha i} J_{\alpha i}^k \right)_{,k} \right] \quad (34-18)$$

Soit $h_{\alpha i}$ l'enthalpie volumique du constituant i de la phase α

$$h_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} + p_{\alpha i}$$

(34-18) devient :

$$A = \sum_{\alpha} \sum_i \left[J_{q\alpha i, k}^k + \left(\frac{\Pi_{\alpha i}^{km} J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} + \left(h_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,k} \right]$$

Le deuxième terme de A représente la divergence du travail de la partie déviatorique du tenseur de contrainte dans la diffusion. Le troisième terme représente la divergence du transport d'enthalpie par diffusion.

On groupera ces termes avec la divergence du flux de chaleur par conduction; la densité de flux de chaleur à travers la phase α sera définie par :

$$J_{q\alpha, k}^k = \sum_i J_{q\alpha i, k}^k + \left(\frac{\Pi_{\alpha i}^{km} J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} + \left(h_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,k} \quad (34-18 \text{ bis})$$

Le bilan d'énergie interne (34-16) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = \sum_{\alpha} \left[-(\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k - p_{\alpha}^{km} v_{\alpha, m}^k - J_{q\alpha, k}^k \right] \quad (34-19)$$

S.35 BILAN D'ENTROPIE.

1. Relation de Gibbs pour chaque phase

Pour une phase α contenue dans un volume v , la relation de Gibbs dérivée suivant le mouvement de la phase α s'écrit¹ :

$$T(\rho_{\alpha} s_{\alpha} v)_{\alpha} = (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v)_{\alpha} + p_{\alpha} (v)_{\alpha} - \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v)_{\alpha} \quad (35-1)$$

[1] GUGGENHEIM A. (1965, 1, p.19)

où $\mu_{\alpha i}$ est le potentiel chimique massique du constituant i de la phase α et T est la température du milieu.

La relation intégrale pour chaque phase s'écrit¹ :

$$-T\rho_{\alpha} s_{\alpha} + \rho_{\alpha} u_{\alpha} + p_{\alpha} - \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} = 0 \quad (35-2)$$

La relation de Gibbs duhem s'exprime sous la forme:

$$\rho_{\alpha} s_{\alpha} (T)_{\alpha} - (p_{\alpha})_{\alpha} + \sum_i \rho_{\alpha i} (\mu_{\alpha i})_{\alpha} = 0 \quad (35-2 \text{ bis})$$

2. Bilan sur place d'entropie pour chaque phase

En utilisant (33-6), (35-1) devient :

$$\begin{aligned} & T \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v) - \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v) - p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} v + \sum_i \mu_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v) \\ & + \left[T (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v)_{,k} - (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v)_{,k} - p_{\alpha} (v)_{,k} + \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v)_{,k} \right] v_{\alpha}^k = 0 \end{aligned}$$

ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned} & v \cdot T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} - v \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} + v \sum_i \mu_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} \\ & + \left[T (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v)_{,k} - (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v)_{,k} - p_{\alpha} (v)_{,k} + \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v)_{,k} \right] v_{\alpha}^k \\ & + \rho_{\alpha} s_{\alpha} T \frac{\partial}{\partial t} v - \rho_{\alpha} u_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} v - p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} v + \frac{\partial}{\partial t} v \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} = 0 \end{aligned}$$

Compte tenu du bilan de masse (32-1) il vient :

$$\begin{aligned} & v T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} - v \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} + v \sum_i \mu_{\alpha i} \left[(-\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + \hat{C}_{\alpha i} \right] \\ & + \left[v T (\rho_{\alpha} s_{\alpha})_{,k} - v (\rho_{\alpha} u_{\alpha})_{,k} + v \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i, k} \right] v_{\alpha}^k \\ & + \left[T \rho_{\alpha} s_{\alpha} (v)_{,k} - \rho_{\alpha} u_{\alpha} (v)_{,k} - p_{\alpha} (v)_{,k} + \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} (v)_{,k} \right] v_{\alpha}^k \\ & + T \rho_{\alpha} s_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} v - \rho_{\alpha} u_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} v - p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} v + \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial t} v = 0 \end{aligned}$$

[1] GUGGENHEIM (1965, 1, p.25)

En regroupant les termes il vient :

$$\begin{aligned} & \nabla \left[T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - \sum \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + \sum \mu_{\alpha i} \hat{C}_{\alpha i} + T (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k) - (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k) + \sum \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) \right] \\ & - \left(\frac{\partial}{\partial t} v + v_{\alpha}^k (v) \right)_{,k} [-T \rho_{\alpha} s_{\alpha} + \rho_{\alpha} u_{\alpha} + p_{\alpha} - \sum \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i}] + v [-T \rho_{\alpha} s_{\alpha} + \rho_{\alpha} u_{\alpha} - \sum \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i}] (v_{\alpha}^k)_{,k} = 0 \end{aligned}$$

D'après la relation intégrale (35-2) la relation ci-dessus s'écrit :

$$\begin{aligned} & T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + \sum \mu_{\alpha i} \hat{C}_{\alpha i} + T (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} \\ & - (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - p_{\alpha} (v_{\alpha}^k)_{,k} = 0 \end{aligned} \quad (35-3)$$

En utilisant (31-9), (35-3) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \frac{1}{T} (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \frac{1}{T} p_{\alpha} v_{\alpha,k}^k \\ & - \sum_i \frac{\mu_{\alpha i}}{T} (\hat{C}_{\alpha i} - J_{\alpha i,k}^k) \end{aligned} \quad (35-4)$$

3. Bilan sur place d'entropie pour l'ensemble des phases

Compte tenu des définitions (31-15) et (31-17) de l'énergie interne et de l'entropie totale du milieu, en faisant la somme des relations (35-4), le bilan total d'entropie s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho s &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho u - \sum_{\alpha} \left[(\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} - \frac{1}{T} (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} \right] \\ & + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} p_{\alpha} v_{\alpha,k}^k - \sum_{\alpha i} \left[\frac{\mu_{\alpha i}}{T} (\hat{C}_{\alpha i} + J_{\alpha i,k}^k) \right] \end{aligned} \quad (35-5)$$

D'après le bilan d'énergie interne (34-19), (35-5) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho s &= \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \left(\lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k - p_{\alpha}^{km} v_{\alpha,m}^k - J_{\alpha\alpha,k}^k \right) - \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} \\ & + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} p_{\alpha} v_{\alpha,k}^k - \sum_{\alpha i} \left[\frac{\mu_{\alpha i}}{T} (\hat{C}_{\alpha i} - J_{\alpha i,k}^k) \right] \end{aligned} \quad (35-6)$$

D'après (34-17) :

$$-P_{\alpha}^{km} v_{\alpha,m}^k + p_{\alpha} v_{\alpha,k}^k = \left(-P_{\alpha}^{km} + p_{\alpha} \delta^{km} \right) v_{\alpha,m}^k = -\Pi_{\alpha}^{km} \cdot v_{\alpha,m}^k$$

La relation (35-6) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho s = \sum_{\alpha} \left[-(\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha,k}^k) + \frac{\lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k}{T} - \frac{1}{T} (J_{q\alpha}^k) - \frac{\Pi_{\alpha}^{km} v_{\alpha,m}^k}{T} \right] \\ - \sum_{\alpha i} \frac{\mu_{\alpha i}}{T} \left(\hat{C}_{\alpha i} - J_{\alpha i,k}^k \right) \end{aligned} \quad (35-7)$$

On peut mettre le bilan sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho s = -\phi_{,k}^k + S \quad (35-8)$$

avec

$$\phi^k = \sum_{\alpha} \left[\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k + \frac{J_{q\alpha}^k}{T} \right] + \sum_{\alpha i} \left(\frac{\mu_{\alpha i} J_{\alpha i}^k}{T} \right) \quad (35-9)$$

et

$$S = \sum_{\alpha} \left[\frac{\lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k}{T} - \frac{J_{q\alpha}^k}{T^2} T_{,k} - \frac{\Pi_{\alpha}^{km}}{T} v_{\alpha,m}^k \right] + \sum_{\alpha i} \hat{C}_{\alpha i} \frac{\mu_{\alpha i}}{T} - \sum_{\alpha i} J_{\alpha i}^k \cdot \left(\frac{\mu_{\alpha i}}{T} \right)_{,k} \quad (35-10)$$

Cette source fait apparaître la contribution à la production d'entropie des phénomènes irréversibles élémentaires suivants :

- actions mécaniques entre phases ;
- transfert de chaleur par conduction dans les phases ;
- écoulement visqueux des phases ;
- changements de phase ;
- diffusion des constituants à l'intérieur des phases.

Les relations phénoménologiques générales relatives à la source d'entropie (35-10) ne seront pas développées ici ; celles-ci seront établies dans le cadre de l'application du modèle général au cas du séchage du caoutchouc naturel qui sera développé dans la suite de cette étude.

B. MODELE DE SECHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL.

On se propose d'appliquer le modèle général développé en A à l'étude du séchage du caoutchouc naturel. Les résultats de la partie I suggèrent que l'on peut poser des hypothèses simplificatrices supplémentaires.

S.36 HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES-VARIABLES D'ETAT

En premier lieu, on rappelle les hypothèses déjà utilisées pour établir le modèle général exposé dans les paragraphes précédents:

- Hypothèse 1 : La température sera supposée identique dans les phases.
- Hypothèse 2 : On supposera que les vitesses et accélérations des phases et constituants sont faibles, en particulier les termes quadratiques de vitesse seront négligés.
- Hypothèse 3 : On considèrera qu'aucune réaction chimique ne se développe entre les phases et constituants du milieu

Pour construire ce modèle simplifié, on ajoute les hypothèses suivantes:

- Hypothèse 4 : On considère le caoutchouc naturel comme un milieu diphasique. Ce milieu étant composé d'un squelette solide déformable dont les vides sont entièrement occupés par une phase liquide. Cette hypothèse est suggérée par les résultats expérimentaux de la partie I.
- Hypothèse 5 : La phase liquide est constituée par de l'eau pure. La phase solide est constituée par du caoutchouc pur. Ces hypothèses entraînent :

$$J_{\alpha i}^k = 0 ; \forall \alpha, \forall i$$

- Hypothèse 6 : La température est supposée uniforme et constante. Cette hypothèse fera l'objet d'une vérification expérimentale pendant la période de séchage à vitesse décroissante :

$$T_{,k} = 0$$

- Hypothèse 7 : On suppose qu'il n'existe aucun changement de phase. Cette hypothèse est une conséquence directe des hypothèses 4 et 5

$$\hat{C}_{\alpha i} = 0 ; \forall \alpha, \forall i$$

- Hypothèse 8 : On néglige les phénomènes de viscosité à l'intérieur des phases ; les parties déviatoriques des tenseurs de pression des phases sont négligés :

$$\Pi_{\alpha}^{km} = 0 ; \nabla \alpha$$

- Hypothèse 9 : on néglige l'action de la pesanteur.

- Hypothèse 10 : On suppose que les globules de caoutchouc naturel se déforment à volume constant ; la masse volumique réelle ρ_s^* de la phase solide du caoutchouc naturel est supposée constante. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement S.22.

Variables d'état :

Par la suite les indices e et s se rapportent respectivement aux phases liquide et solide.

D'après les hypothèses ci-dessus, deux variables d'état paraissent nécessaires pour décrire l'état du système.

- ρ_e : masse volumique apparente de la phase liquide
- ρ_s : masse volumique apparente de la phase solide

Nous avons vu au S. 22 que l'hypothèse d'un milieu diphasique se traduit par une relation entre ρ_e et ρ_s de la forme :

$$\rho_s = \rho_s^* \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_e^*} \right) \quad (36-1)$$

avec :

- ρ_s^* : masse volumique réelle du caoutchouc naturel
- ρ_e^* : masse volumique réelle de l'eau

La relation (36-1) montre qu'une seule variable est nécessaire et suffisante pour décrire l'état du milieu ; ρ_e sera choisie comme variable d'état.

S.37 EQUATION DU MODELE.

1. Equations de bilan de masse

Compte tenu des hypothèses 5 et 7, la relation de bilan (32-1) pour la phase liquide s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e = -(\rho_e \nabla \cdot \mathbf{v}_e)_{,k} \quad (37-1)$$

Pour la phase solide, cette relation est de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_s = - (\rho_s v_s^k)_{,k} \quad (37-2)$$

Compte tenu de (36-1) les relations de bilan entraînent :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_s = \frac{\rho_s}{\rho_s^*} \frac{\partial}{\partial t} \rho_s^* \quad (37-3)$$

Ce qui donne :

$$-(\rho_s v_s^k)_{,k} = [(\rho_s^* - \rho_s) v_s^k]_{,k} \quad (37-4)$$

2. Bilan de quantité de mouvement

D'après les hypothèses 2, 8, 9, le bilan de quantité de mouvement (33-3) pour la phase liquide se ramène à :

$$\lambda_s^k = - p_{s,k} \quad (37-5)$$

L'absence de changement de phase réduit les interactions entre phases à des actions mécaniques, la relation (33-16) entraîne :

$$\lambda_s^k = - \lambda_s^k \quad (37-6)$$

On notera que λ_s^k représente l'action mécanique de la phase solide sur la phase liquide.

3. Bilan d'énergie interne

Compte tenu de l'hypothèse 8, le bilan global d'énergie interne (34-19) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho u = - \sum_{\alpha=s,e} \left[(\rho_\alpha u_\alpha v_\alpha^k)_{,k} - \lambda_\alpha^k v_\alpha^k + p_\alpha \cdot v_{\alpha,k} + J_{q\alpha,k}^k \right] \quad (37-7)$$

La température étant supposée uniforme et constante (Hypothèse 6), le bilan d'énergie interne n'est pas utilisé par la suite.

4. Source d'entropie

Compte tenu des hypothèses 5, 6, 7, 8 la source d'entropie (35-10) se réduit à :

$$sT = \lambda_s^k v_s^k + \lambda_s^k v_s^k \quad (37-8)$$

Soit d'après (37-6) :

$$ST = \lambda_{\circ}^k (v_{\circ}^k - v_s^k) \quad (37-9)$$

5. Relation phénoménologique

En se plaçant dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles linéaire¹, d'après (37-9) la relation phénoménologique qui décrit le mouvement relatif des deux phases s'écrit :

$$v_{\circ}^k - v_s^k = L^{km} \lambda_{\circ}^m \quad (37-10)$$

Le coefficient phénoménologique L^{km} est pris sous forme tensorielle pour tenir compte d'une éventuelle anisotropie du milieu consécutif au laminage.

En substituant (37-10) dans (37-4) :

$$-(\rho_{\circ}^* v_{\circ}^k)_{,k} = [(\rho_{\circ}^* - \rho_{\circ}) (v_{\circ}^k - L^{km} \lambda_{\circ}^m)]_{,k} \quad (37-11)$$

Ce qui donne :

$$\rho_{\circ}^* v_{\circ,k}^k = \left[(\rho_{\circ}^* - \rho_{\circ}) L^{km} \lambda_{\circ,m}^m \right]_{,k} \quad (37-12)$$

Dans le cas d'une phase liquide pure et isotherme, la relation de Gibbs-Duhem s'écrit²:

$$p_{\circ,k} = \rho_{\circ} \mu_{\circ,k} \quad (37-13)$$

Ce qui d'après (37-5) entraîne :

$$\lambda_{\circ}^k = -\rho_{\circ} \mu_{\circ,k} \quad (37-14)$$

La relation phénoménologique de transport de l'eau (37-12) devient :

$$v_{\circ,k}^k = -(D^{km} \mu_{\circ,m})_{,k} \quad (37-15)$$

En posant :

$$D^{km} = L^{km} \left(1 - \frac{\rho_{\circ}}{\rho_{\circ}^*} \right) \rho_{\circ} \quad (37-16)$$

[1] DE GROOT S.R., MAZUR P. (1969, 2, p.31)

[2] GUGGENHEIM A. (1965, 1, p.28)

Comme le tenseur L^{km} , D'^{km} ne dépend que de la variable d'état p_e .

En intégrant (37-15) et en multipliant par p_e le flux de masse d'eau est donné par :

$$p_e v_e^k = -D^{km} \mu_{e,m} + p_e (\text{rot } C^k) \quad (37-17)$$

avec :

$$D^{km} = p_e D'^{km} \quad (37-18)$$

L'équilibre de l'eau dans le caoutchouc naturel se traduit par un champ de potentiel chimique massique uniforme et l'absence de flux d'eau; le vecteur $\text{rot } C^k$ est donc identiquement nul.

La relation phénoménologique de transport de l'eau s'écrit:

$$p_e v_e^k = -D^{km} \mu_{e,m} \quad (37-19)$$

S.38 MODELE DE SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL

Dans le cas du séchage d'une feuille les transferts d'eau peuvent être considérés comme unidirectionnels suivant l'épaisseur de la feuille (direction x). La teneur en eau $w = p_e / p_s$ sera choisie comme variable d'état.

1. Equation de bilan de masse de l'humidité

D'après la relation (37-1) le bilan de masse de la phase liquide s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (p_s \cdot w) = - \frac{\partial}{\partial x} (p_e \cdot v_e) \quad (38-1)$$

où $p_e v_e$ est le flux d'eau suivant la direction x .

2. Relation phénoménologique

La relation phénoménologique de transport de l'eau (37-19) s'écrit :

$$p_e v_e = -D \frac{\partial}{\partial x} \mu_e \quad (38-2)$$

où D est le coefficient de transport suivant la direction x .

3. Equation d'état

Pour exploiter les relations (38-1) et (38-2), il est nécessaire d'exprimer par deux équations d'état les variables μ_e et p_s en fonction de la variable d'état w .

* Expression du potentiel chimique de l'eau μ_e :

On admet qu'il existe une fonction d'état de la forme :

$$\mu_e = f(w) \quad (38-3)$$

Le potentiel chimique massique de l'eau μ_e contenu dans le caoutchouc est égal au potentiel chimique de la vapeur d'eau en équilibre μ_{veq} ¹:

$$\mu_e = \mu_{veq} = \mu^+(T, P^+) + \frac{RT}{M_e} \ln \frac{p_v}{P^+} \quad (38-4)$$

où p_v est la pression partielle de la vapeur d'eau en équilibre; $\mu^+(T, P^+)$ est une quantité qui ne dépend que de la température et de P^+ : pression de référence. Le long d'un processus isotherme, il est possible de choisir comme pression de référence la pression partielle p_{vs} à la température T ; le potentiel chimique μ_e s'écrit:

$$\mu_e = \mu^+(T) + \frac{RT}{M_e} \ln a_w \quad (38-5)$$

avec:

$$a_w = \frac{p_v}{p_{vs}(T)}$$

La relation entre a_w et la teneur en eau est donnée par l'isotherme de désorption de la figure 25-3. La relation (38-5) est une forme explicitée de la relation (38-3).

D'après (38-5):

$$\frac{\partial f}{\partial w} = \frac{RT}{M_e \cdot a_w} \cdot \frac{\partial a_w}{\partial w} \quad (38-6)$$

[1] DE GROOT S.R. et MAZUR P. (1969, 2, pp.204-205)

Pour exploiter cette relation, il faudrait connaître la pente de l'isotherme de désorption sur tout l'intervalle de teneur en eau; on voit sur la figure 25-3 que cette pente n'est bien définie que pour des teneurs en eau inférieures à 3%. Les techniques disponibles à l'heure actuelle ne permettent pas de déterminer avec précision le pente de l'isotherme surtout lorsque l'activité tend vers 1.

* Expression de la masse volumique apparente ρ_s en fonction de la teneur en eau

La deuxième fonction d'état rend compte de la contraction volumique de la structure solide du caoutchouc avec la teneur en eau; elle s'exprime par la relation (22-5). Dans l'intervalle des teneurs en eau étudié ($w < 20\%$), la relation (22-5) peut être approximée par la relation linéaire :

$$\rho_s = g(w) = \rho_s^0 - \frac{\rho_s^0 \cdot w^2}{\rho_s^0} \quad (38-7)$$

4. Modèle de transport isotherme de l'eau dans le caoutchouc naturel :

Compte tenu de (38-7), la relation de bilan de masse (38-1) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (g(w) \cdot w) = - \frac{\partial}{\partial x} (\rho_s \nabla_s) \quad (38-8)$$

La densité de flux d'eau (38-2) s'exprime par:

$$\rho_s \nabla_s = - D_1 \frac{\partial}{\partial x} w \quad (38-9)$$

avec

$$D_1 = D \cdot \frac{\partial f}{\partial w} \quad (38-10)$$

où encore, compte tenu de (38-6):

$$D_1 = D \cdot \frac{RT}{M_s a_w} \cdot \frac{\partial a_w}{\partial w} \quad (38-11)$$

Compte tenu des relations ci-dessus, le modèle de séchage local du caoutchouc naturel se réduit à la relation:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[w \cdot \left(\rho_s - \frac{\rho_s^2}{\rho_e} \cdot w \right) \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_1(w) \cdot \frac{\partial w}{\partial x} \right] \quad (38-12)$$

La relation (38-12) constitue un modèle de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel. Pour exploiter cette relation, il convient d'une part de vérifier la relation phénoménologique (38-9) et d'autre part d'étudier la variation de D_1 en fonction de la teneur en eau. Cette étude expérimentale est proposée dans la suite de ce mémoire.

PARTIE III

**VALIDATION DE LA LOI DE
TRANSPORT DE L'EAU ET
MESURE DU COEFFICIENT DE TRANSPORT**

A. BUT ET PRINCIPE DES EXPERIENCES

On se propose d'analyser les mécanismes internes de transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel. Cette analyse est réalisée à partir du modèle (38-12). Bien que le modèle présenté précédemment soit tout à fait général, l'étude expérimentale sera limitée à la phase à vitesse décroissante. Rappelons que lors de cette phase, les transferts internes sont les facteurs limitants du séchage ce qui justifie l'intérêt porté aux mécanismes des transferts internes qui se développent lors de cette phase.

Le programme expérimental a pour but:

- de valider la relation phénoménologique de transport de l'eau (38-9);
- de déterminer le coefficient de transport isotherme de l'eau D_1 en fonction de la teneur en eau.

Cette étude est menée à partir d'expériences de non équilibre. Des échantillons de caoutchouc naturel sont placés dans une enceinte de séchage régulée en humidité relative et en température. Au cours du temps, des mesures de l'évolution des profils de teneur en eau et de température dans ces échantillons sont effectuées. On se limite ici à l'étude des transferts unidirectionnels suivant l'épaisseur de la feuille.

B. DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE-RESULTATS

S.43 ENCEINTE DE MESURE

L'ensemble du dispositif expérimental est identique à celui présenté figure 21-1. L'enceinte de séchage est constituée par une série de tubes en verre reliés à leurs bases par un tube de section plus importante contenant une solution d'acide sulfurique diluée (ANNEXE I.B). Cette solution maintient l'atmosphère asséchante située au-dessus à une humidité relative constante. L'ensemble est placé dans un bain régulé en température (Voir photo 21-1). Des échantillons de caoutchouc naturel de 25 mm de diamètre prélevés dans une feuille de 8 mm d'épaisseur sont placés dans les différents tubes. Une pesée en continu est réalisée sur un des échantillons. Des thermocouples disposés dans un autre échantillon permettent de suivre l'évolution des profils de température. La température de l'air dans les tubes est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité d'un échantillon. Les autres échantillons sont destinés à mesurer l'évolution des profils de teneur en eau en utilisant une méthode de découpe qui sera exposée plus loin.

S.44 DISPOSITIFS DE MESURE

1. Mesure du poids de l'échantillon en continu

La mesure du poids de l'échantillon en continu est réalisée sur un échantillon suspendu à une balance dont la précision est de 0,1 mg (Voir figure 21-1).

2. Mesure de la distribution de teneur en eau

La détermination du profil de teneur en eau à un instant donné est effectuée par une méthode de découpe de l'un des échantillons de l'enceinte de mesure. Le phénomène de croûtage qui apparaît dès les premiers instants de la période de séchage à vitesse décroissante, s'oppose aux transferts dans le sens radial de l'échantillon; de telle sorte que les transferts s'établissent essentiellement suivant l'épaisseur de l'échantillon. Pour minimiser les effets de bord, on prélève au centre de l'échantillon un cylindre de 14 mm de diamètre. Ce nouvel échantillon est pesé puis inclus dans un moule en silicone (Voir photo 44-1 et figure 44-1). Pour faciliter la découpe, l'échantillon et le moule en silicone sont congelés à l'azote liquide. Un système de découpe, photo 44-2, permet d'obtenir des lamelles de l'ordre de 0,6 mm. La congélation a pour avantage de figer l'eau dans le caoutchouc. Au cours de cette opération, dans l'intervalle de teneur en eau étudié, aucune variation significative de volume et de masse de l'échantillon n'a été observée. Les lamelles de caoutchouc sont pesées après découpe et après dessiccation à 40°C dans une enceinte maintenue à une humidité relative proche de 0% par de l'acide sulfurique pur.

La teneur en eau de la lamelle i est donnée par la relation:

$$w_i = \frac{m_i - m_{s,i}}{m_{s,i}} \quad (44-1)$$

ou: m_i est la masse de lamelle i après découpe

$m_{s,i}$ est la masse anhydre de la lamelle i

L'incertitude sur la mesure de w_i est donnée par:

$$\frac{\Delta w_i}{w_i} = \frac{\Delta m_i}{m_{s,i}} \left(\frac{2}{w_i} + 1 \right) \quad (44-2)$$

La balance utilisée pour les pesées a une précision de 0,1 mg. L'épaisseur moyenne des lamelles étant d'environ 0,6mm, ceci correspond à une masse anhydre d'environ 0,07 g. Pour les plus faibles teneurs en eau mesurées ($w_i \approx 0,5\%$), l'erreur relative est d'environ 50%. Cette erreur diminue sensiblement pour des teneurs en eau supérieures à 3%. Au-dessus de cette teneur en eau, l'erreur relative est inférieure à 10%.

La teneur en eau ainsi mesurée est rapportée au centre de chaque lamelle. Pour la majeure partie des lamelles, l'épaisseur est constante et égale à 0,6 mm. En fin de découpe (2 ou 3 dernières lamelles) l'échantillon est difficilement maintenu dans la silicone et l'épaisseur peut varier. Pour positionner les points de teneur en eau suivant la direction x perpendiculaire au plan médian de la feuille une méthode indirecte de mesure de l'épaisseur des lamelles a été mise au point.

Les épaisseurs e_i des lamelles i et e_t de l'échantillon sont données par les relations:

$$e_i = \frac{m_i}{\rho_i \pi r_i^2} \quad (44-3)$$

et:

$$e_t = \frac{m_t}{\rho_t \pi r_t^2} \quad (44-4)$$

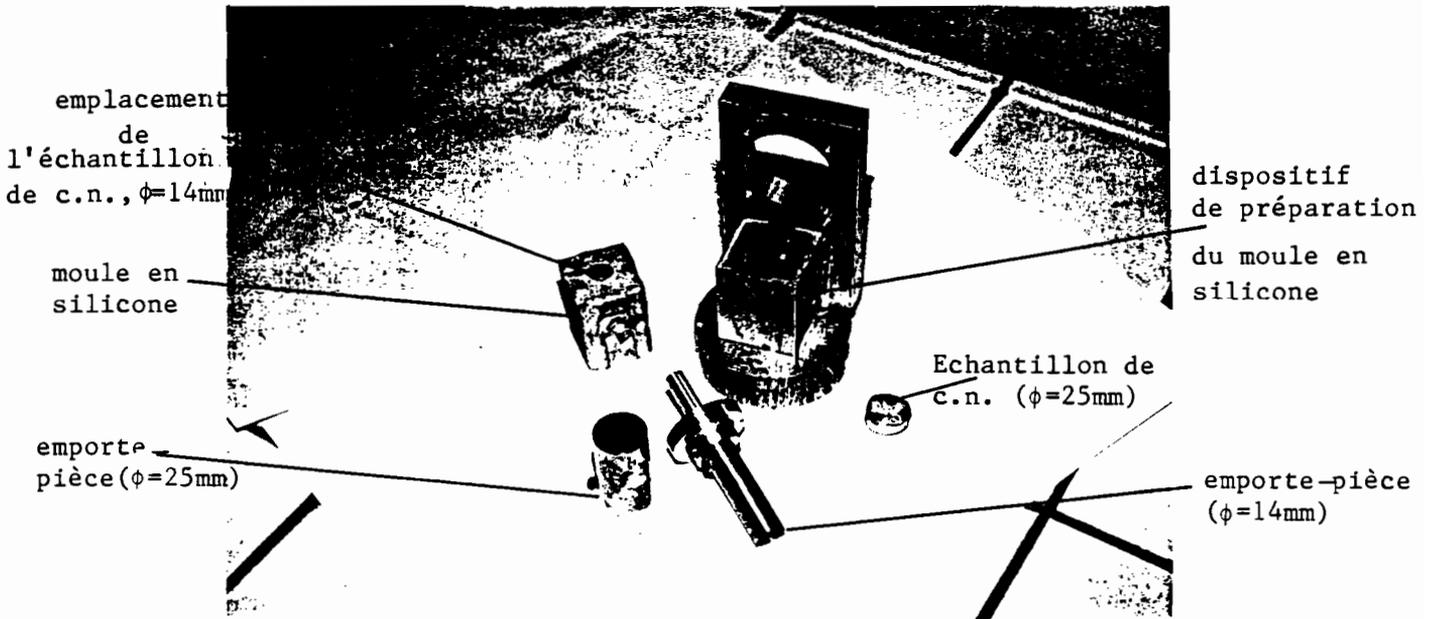


PHOTO 44-1: Dispositifs de prélèvement et de moulage des échantillons de caoutchouc naturel.

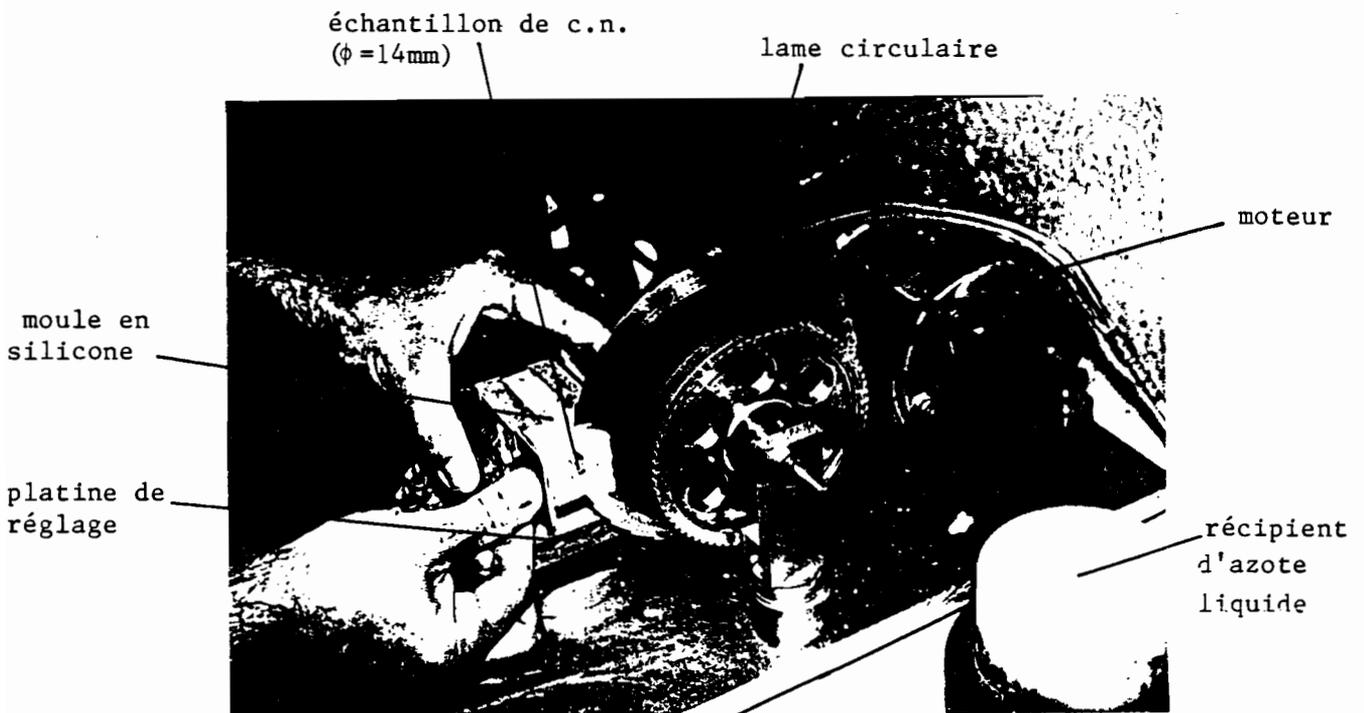


PHOTO 44-2: Système de découpe.

avec: ρ_i : masse volumique de la lamelle i
 r_i : rayon de la lamelle i
 m_i et m_t : masse de la lamelle i et de l'ensemble de l'échantillon
 ρ_t : masse volumique de l'ensemble de l'échantillon
 r_t : rayon de l'échantillon.

et: $r_i = r_t$
 $\Sigma m_i = m_t$
 $\Sigma e_i = e_t$

En faisant le rapport de (44-3) à (44-4); il vient:

$$\frac{e_i}{e_t} = \frac{m_i \rho_t}{\rho_i m_t} \quad (44-5)$$

Pour les valeurs extrêmes des teneurs en eau mesurées ($w_i=20\%$, $w_i=1\%$), la relation (22-7) montre que le rapport ρ_t / ρ_i est pratiquement égal à l'unité; il s'en suit que:

$$\frac{e_i}{e_t} \approx \frac{m_i}{m_t} \quad (44-6)$$

Cette relation permet de déterminer l'épaisseur moyenne de la lamelle i et de placer le point de teneur en eau relatif à celle-ci. On a pu vérifier que dans l'intervalle de teneur en eau étudié ($0\% < \bar{w} < 18\%$), l'épaisseur de l'échantillon varie faiblement au cours du séchage.

Cette variation d'épaisseur est due à deux causes:

- l'augmentation d'épaisseur due à la relaxation des contraintes (laminage),
- la diminution d'épaisseur due au séchage (perte d'eau).

Il a été constaté¹ que ces deux effets ont tendance à se compenser et que les variations d'épaisseur n'excèdent pas 4%. Par la suite cette variation est négligée.

3. Mesure de la température dans le sens de l'épaisseur de l'échantillon

Pour mesurer l'évolution du profil de température, cinq thermocouples sont disposés suivant la demi-épaisseur de l'échantillon. Les cinq thermocouples sont implantés dans des avant-trous préalablement réalisés à l'aide d'une aiguille hypodermique. Ces thermocouples sont isolés de l'air asséchant par collage sur la surface de l'échantillon. Une isolation supplémentaire apparaît grâce à la contraction de l'échantillon, le caoutchouc obstruant rapidement les orifices. La position des cinq thermocouples suivant la demi-épaisseur de l'échantillon (Voir figure 44-2) est mesurée à la fin du séchage après destruction de l'échantillon. Un sixième thermocouple placé à environ 5 mm de l'échantillon mesure la température de l'air asséchant.

[1] COUSIN B. (1987,1,p.38)

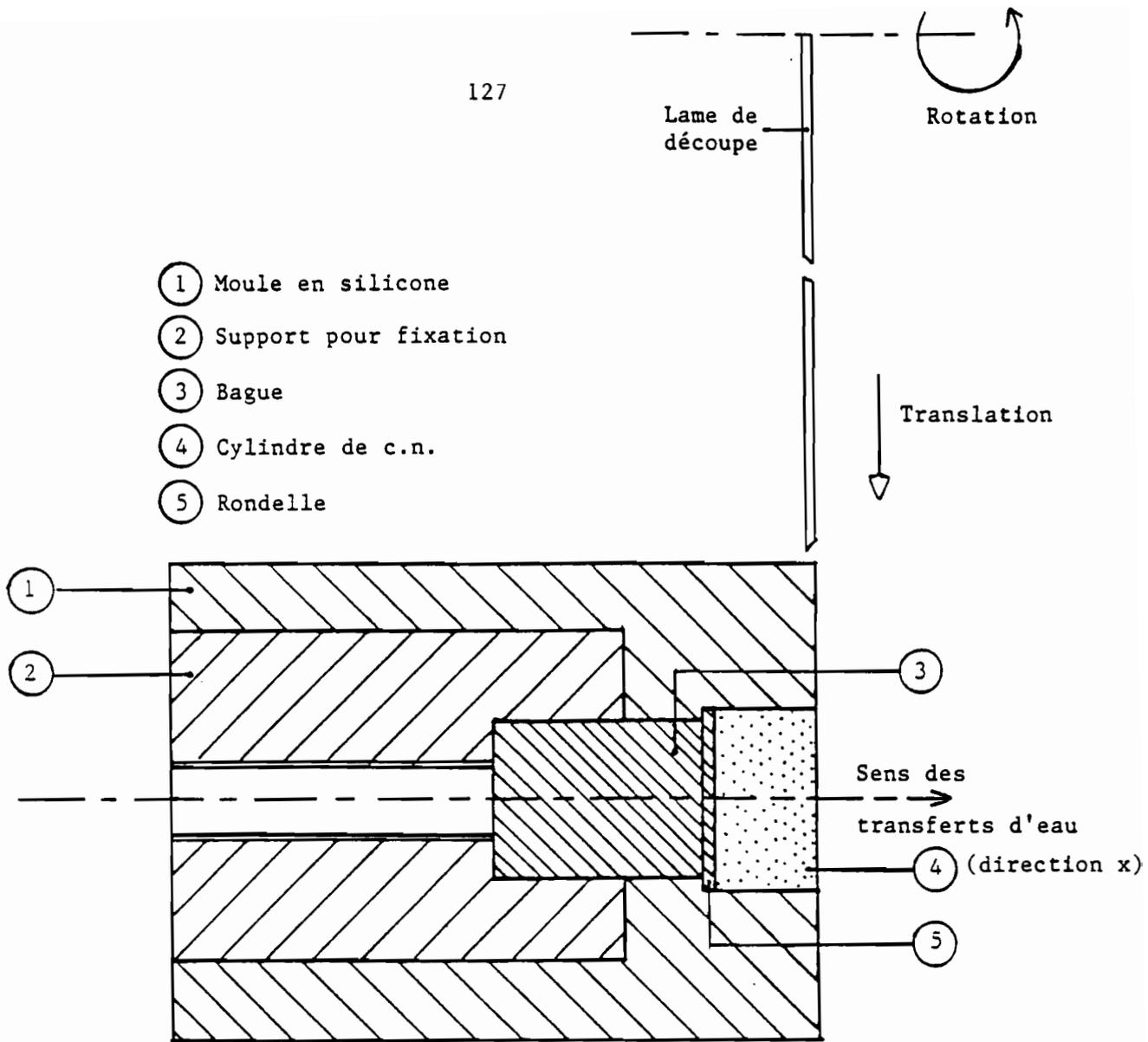


FIGURE 44-1: Schéma du dispositif de découpe d'un échantillon de caoutchouc naturel. Détermination du profil de teneur en eau.

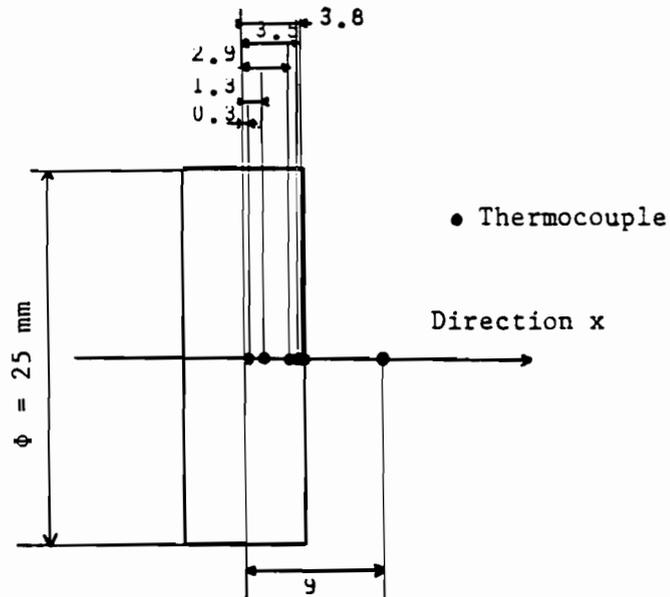


FIGURE 44-2: Position des thermocouples dans l'échantillon

S.45 MODE OPERATOIRE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Prélèvement, choix des échantillons

Après les opérations de laminage et de lavage du coagulum, la feuille de caoutchouc naturel est soumise à un faible pressage afin d'uniformiser son épaisseur. L'épaisseur moyenne de la feuille est de 8 mm et le MR imposé est d'environ 0,15.

A l'aide d'un emporte pièce rotatif, des échantillons de 25 mm sont prélevés. On procède alors à une sélection des échantillons qui présentent une épaisseur voisine. Pour cela, on considère que leur masse donne une indication de la valeur de l'épaisseur. Onze échantillons, dont les masses sont sensiblement identiques, sont retenus. L'épaisseur des échantillons choisis est de 8 mm. Les échantillons situés en bordure de la feuille ont été éliminés afin d'éviter les effets de bord dus au laminage.

2. Conditions initiales

La détermination des profils de teneur en eau au cours du séchage est réalisée par une méthode destructive de découpe. Pour que cette mesure soit caractéristique d'un cheminement thermodynamique identique pour tous les échantillons, il convient qu'à l'instant initial l'ensemble des échantillons soient dans le même état. Les échantillons étant prélevés dans une même feuille, compte tenu des précautions prises dans les choix des échantillons, on considère par la suite que cette condition est satisfaite; la teneur en eau initiale des échantillons est de 22%, ce qui, d'après la figure 4-5, correspond au début de la phase à vitesse décroissante.

3. Conditions aux limites imposées aux échantillons

Les expériences de séchage ont été réalisées à une température de 60 °C et à une humidité relative de l'air de 50%. La température imposée est représentative de la température moyenne de séchage des feuilles de caoutchouc naturel généralement adoptée dans les séchoirs à feuilles.

4. Déroulement d'une expérience

Les échantillons sont placés au-dessus d'une solution asséchante (fig. 21-1); on procède à une mesure en continu:

- du poids d'un échantillon,
- des profils de température dans un échantillon et de la température de l'air asséchant à proximité de l'échantillon.

A différents instants du séchage, un échantillon est prélevé et on procède à la détermination du profil de teneur en eau par découpe comme exposé au S.44. La mesure du poids de chaque lamelle est effectuée immédiatement après découpe et après dessiccation complète. A la fin de l'expérience, une vérification de la densité de la solution de H_2SO_4 est effectuée pour s'assurer de la stabilité de l'humidité relative de l'air asséchant.

S.46 PRESENTATION DES RESULTATS

1. Evolution de la teneur en eau moyenne de l'échantillon

Sur la figure 46-1, la courbe en trait plein représente l'évolution de la teneur en eau moyenne de l'échantillon pesé en continu.

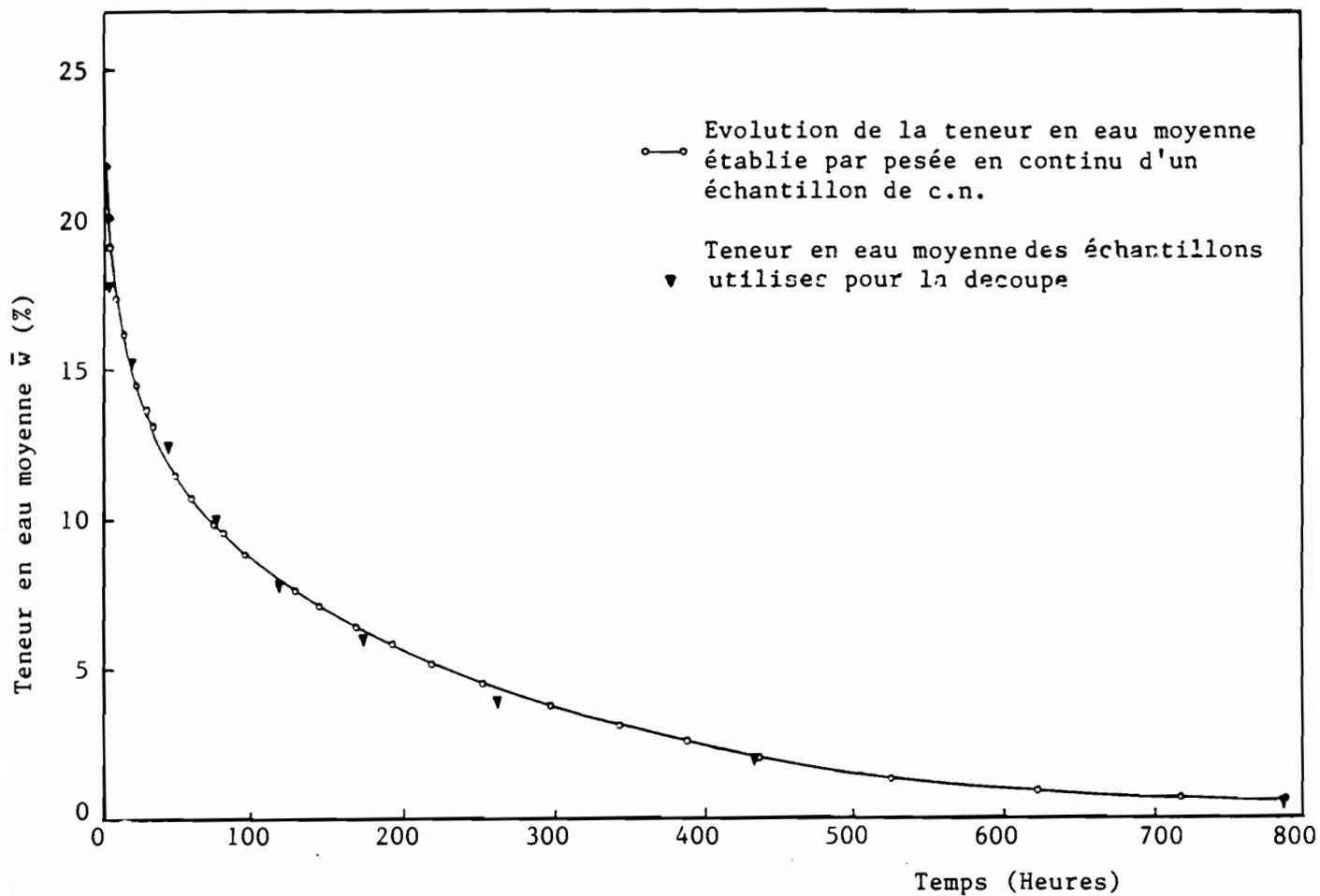


FIGURE 46-1: Evolution de la teneur en eau moyenne des échantillons de caoutchouc naturel en fonction du temps de séchage.

2. Profils de température dans l'échantillon et température de l'air asséchant

Notons tout d'abord que la montée en température de l'échantillon s'effectue en moins d'une heure, ce qui est négligeable devant le temps de séchage qui, comme on peut le voir sur la figure 46-1, est de l'ordre de 800 heures. On considère par la suite que la condition initiale thermique est immédiatement établie.

La figure 46-2 représente l'évolution du profil de température à différents instants du séchage. La distribution des températures dans l'échantillon est pratiquement uniforme; la valeur moyenne est de 59,5 °C pendant toute l'expérience. Le thermocouple placé dans l'atmosphère séchante à proximité de l'échantillon indique une température constante de 60 °C; la différence entre la température de l'air et la température moyenne de l'échantillon n'excède pas 1°C. Il n'existe aucun déséquilibre thermique notable entre l'échantillon et l'atmosphère.

Les observations ci-dessus justifient l'hypothèse d'un séchage isotherme adoptée dans cette étude.

3. Profils de teneur en eau

a) Validité de la méthodologie adoptée

Avant de présenter les résultats concernant les profils de teneur en eau, il convient de s'assurer:

- que les techniques expérimentales utilisées (congélation, découpe) n'entraînent pas de perte d'eau et de perturbation des profils;
- que les profils déterminés sur des échantillons différents sont représentatifs de l'évolution d'un échantillon unique.

Pour vérifier qu'il n'y a pas de perte d'eau lors des opérations de découpe et de congélation, il suffit de comparer la teneur en eau moyenne déterminée sur l'échantillon avant découpe à celle obtenue après découpe. La figure 46-3 montre qu'au-dessous de 18% de teneur en eau, les opérations de découpe et de congélation n'affectent pas la teneur en eau moyenne de l'échantillon. Au-dessus de 18%, la déviation des points expérimentaux par rapport à la bissectrice semble indiquer une perte d'eau au cours de la manipulation.

La conservation de l'eau dans l'échantillon n'assure pas que les profils ne sont pas modifiés par la congélation. En effet, bien que cette opération soit rapide (environ 10 secondes), compte tenu de la dissymétrie de la géométrie du moule (fig. 44-1) il pourrait se développer des gradients de température introduisant des modifications du profil. Pour analyser ce phénomène, l'expérience suivante a été réalisée. Deux échantillons de teneur en eau moyenne 18% et 25% sont congelés puis découpés jusqu'au plan médian de la feuille; la partie restante est ensuite congelée à nouveau puis découpée. La figure 46-4 donne les profils obtenus dans les deux cas.

Dans le cas de l'échantillon à 25% on met en évidence deux perturbations du profil qui peuvent être attribuées à la succion cryogénique. Le profil s'éloigne nettement du profil symétrique qui devrait normalement être observé compte tenu de la symétrie des transferts imposés par les conditions expérimentales.

Dans le cas de l'échantillon à 18%, le profil reste symétrique dans son ensemble; on n'observe aucune singularité liée aux opérations de congélation.

Ce comportement différent des deux échantillons doit être rapproché des résultats représentés figure 46-3. On peut penser qu'au-dessous de 18% l'eau est piégée dans la structure du caoutchouc naturel et le profil est stable pendant les opérations de congélation et de découpe imposées. Au-dessus de 18% il semble que l'eau soit plus mobile. Il apparaît qu'au-dessous de 18%, domaine de teneur en eau exploré par la suite, la méthode de détermination des profils de w soit acceptable.

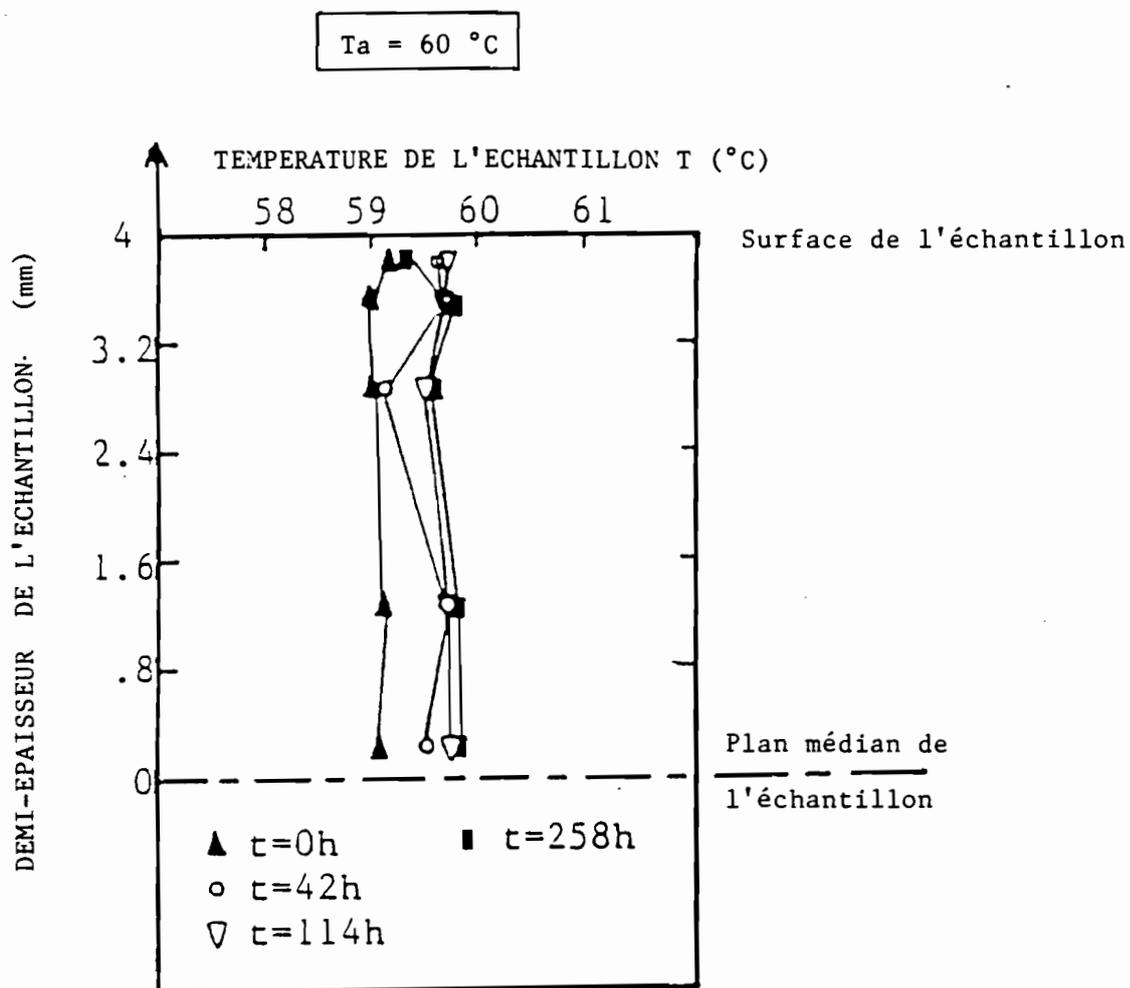


FIGURE 46-2: Evolution du profil de température au cours du séchage suivant la demi-épaisseur de l'échantillon.

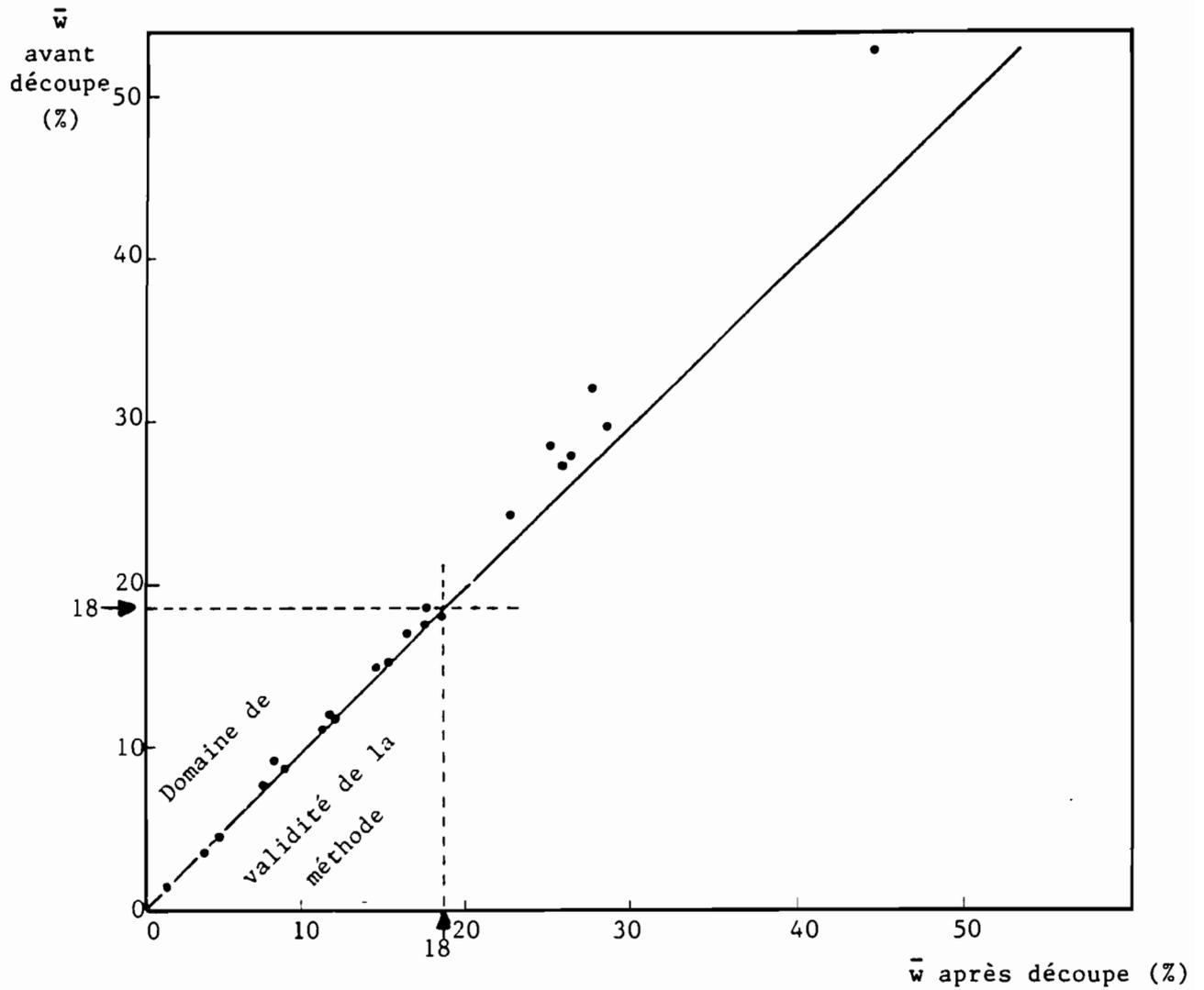


FIGURE 46-3: Comparaison de la teneur en eau avant et après découpe sous congélation des échantillons de caoutchouc naturel.

FACE EXTERNE DE L'ECHANTILLON

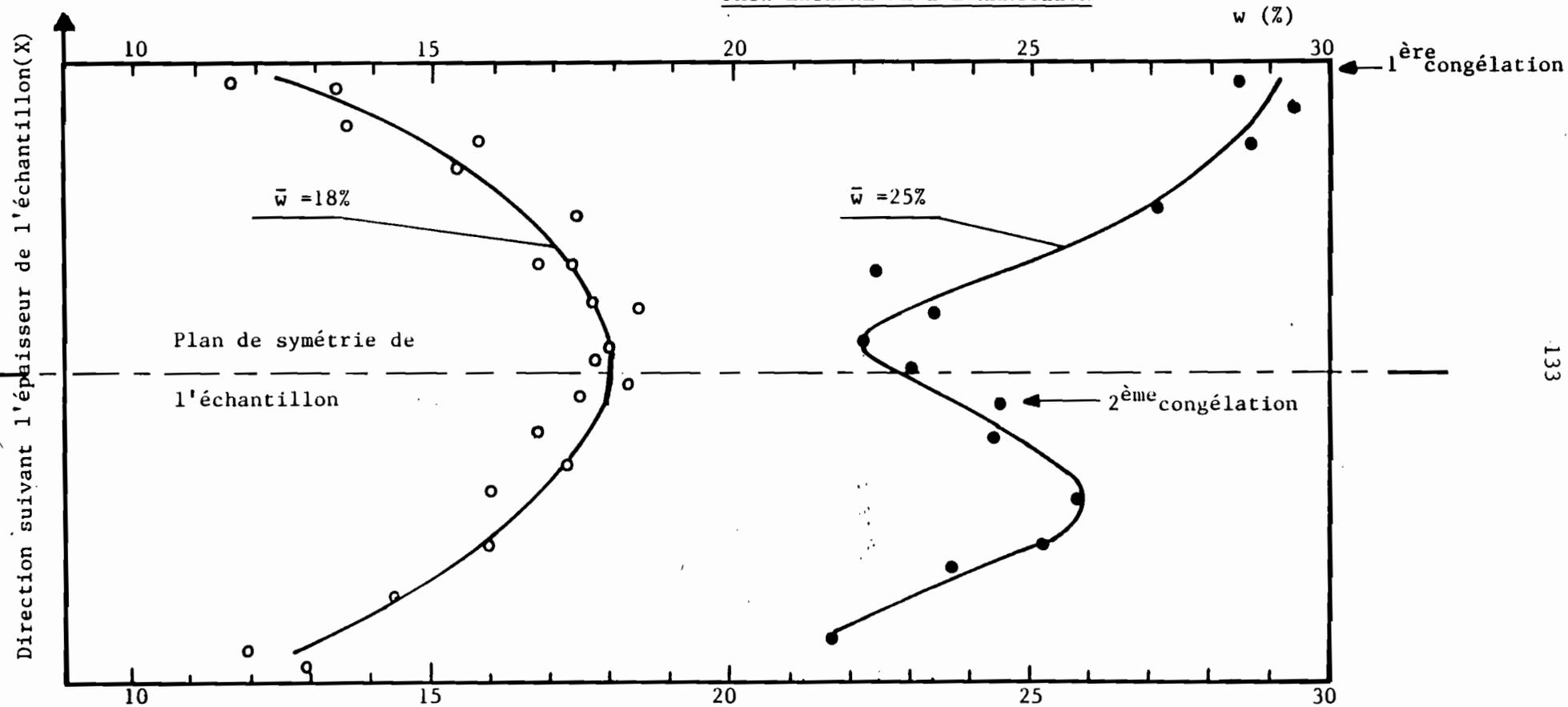


FIGURE 46-4: Influence de la congélation sur les profils de teneur en eau

Cette manipulation, prévue au départ dans un but de vérification de la méthode, pourrait s'avérer instructive pour, mettre en évidence, en relation avec la cinétique de séchage, deux régimes différents de transfert de l'eau dans le caoutchouc naturel.

La détermination de l'évolution du profil de teneur en eau étant effectuée sur des échantillons différents, il convient de s'assurer de la cohérence de ces profils avec la mesure en continu de la masse de l'un des échantillons.

La teneur en eau moyenne des échantillons prélevés et découpés est représentée en fonction du temps sur la figure 46-1. On constate (Fig. 46-1) une bonne concordance entre l'évolution de la teneur en eau des échantillons découpés et l'évolution de la teneur en eau de l'échantillon pesé en continu, ce qui permet de penser que l'évolution du profil de teneur en eau mesurée est représentative de celle d'un échantillon unique.

b) Présentation des profils de teneur en eau

Les figures 46-5 à 46-13 présentent l'ensemble des profils expérimentaux obtenus.

Le temps $t=0$ correspond au premier profil représenté figure 46-5. Les profils effectués correspondent aux temps $t=0, 18, 42, 74, 144, 169, 258, 430, 795$ heures.

Sur chaque figure est précisée la valeur de la teneur en eau moyenne w ; cette valeur est représentée en fonction du temps sur la figure 46-1.

La symétrie des profils observée sur ces figures permet par un rabattement des points par rapport au plan de symétrie de la feuille de préciser le profil de teneur en eau sur la demi-épaisseur de la feuille. Le résultat de cette opération, qui améliore le lissage des profils, est représenté figure 46-14. A titre de vérification, un profil a été établi par découpe de la feuille sans congélation préalable; ce profil représenté en pointillé sur la figure 46-14 diffère peu d'un profil obtenu avec congélation au même instant (profil N° 6). Ceci constitue une vérification supplémentaire de la stabilité des profils lors de la congélation.

L'ensemble des profils met en évidence dans certaines régions de la feuille, de forts gradients de teneur en eau, pouvant atteindre 100 m^{-1} . On peut constater qu'après 42 heures de séchage (profil 3), la teneur en eau d'équilibre est atteinte en surface. Cette valeur ($w=0,5\%$) correspond à la teneur en eau moyenne d'équilibre atteinte par l'échantillon en fin de séchage (profil 9). Ce résultat est en bon accord avec la valeur de la teneur en eau d'équilibre obtenue à partir des isothermes de désorption pour l'humidité relative de l'air extérieur (S.25). Il est à noter que la mise en équilibre du produit en surface est caractérisée par l'apparition d'une fine couche de couleur brunâtre, caractéristique du phénomène de "croûtage" visible sur la photo 46-1. Près de la surface, on observe l'apparition d'un point d'inflexion sur les profils 6, 7 et 8. Une zone caractérisée par un gradient de teneur en eau sensiblement nul, progresse au cours du séchage vers le cœur de la feuille.

A partir des profils de teneur en eau (Fig.46-14) et de la relation (22-5) entre la masse volumique apparente du caoutchouc et la teneur en eau, il est possible de tracer l'évolution des profils de masse volumique apparente du caoutchouc; cette évolution est représentée figure (46-15). Cette figure met en évidence, en surface, une zone dont la masse volumique est pratiquement égale à celle du caoutchouc sec ($0,893 \text{ g/cm}^3$). Cette zone qui progresse vers le centre de la feuille lors du séchage est responsable du phénomène de "croûtage". Il est à noter que cette zone reste perméable aux transferts d'eau; cependant, elle est responsable du ralentissement du séchage en période diffusionnelle.

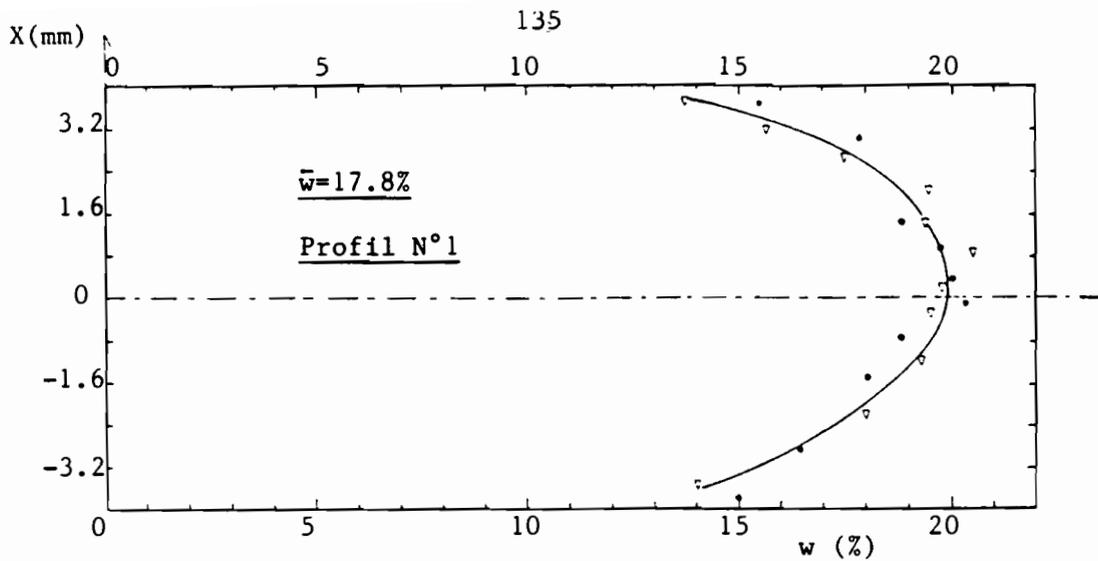


FIGURE 46-5: Profil de teneur en eau à l'instant $t=0$ h.

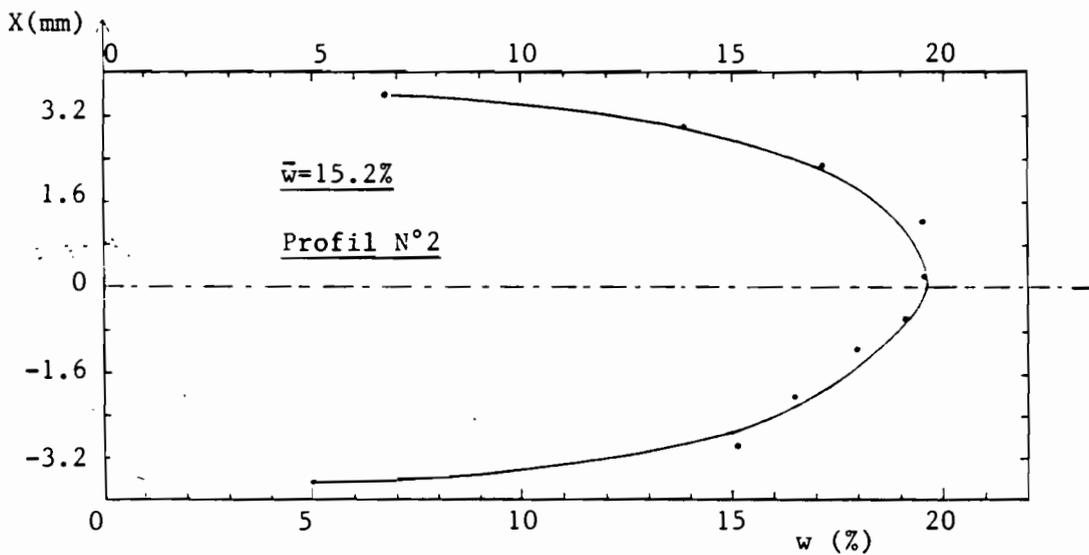


FIGURE 46-6: Profil de teneur en eau à l'instant $t=18$ h.

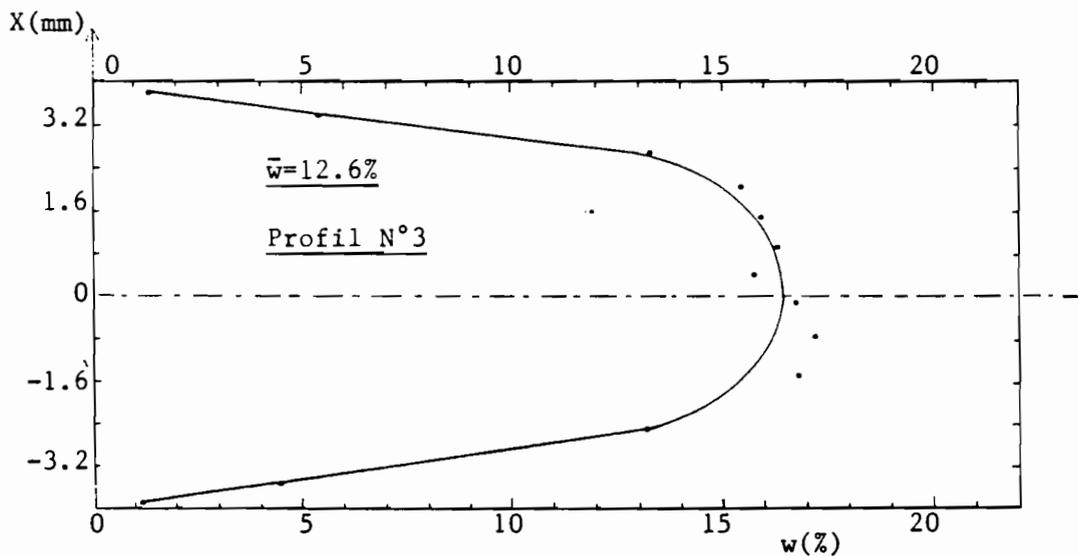


FIGURE 46-7: Profil de teneur en eau à l'instant $t=42$ h.

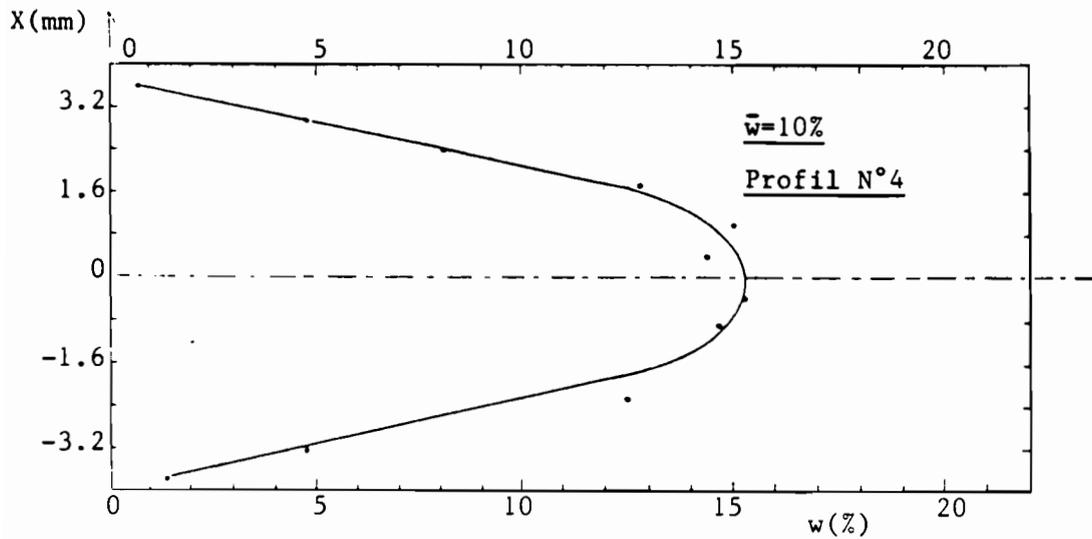


FIGURE 46-7: Profil de teneur en eau à l'instant $t = 74 \text{ h}$.

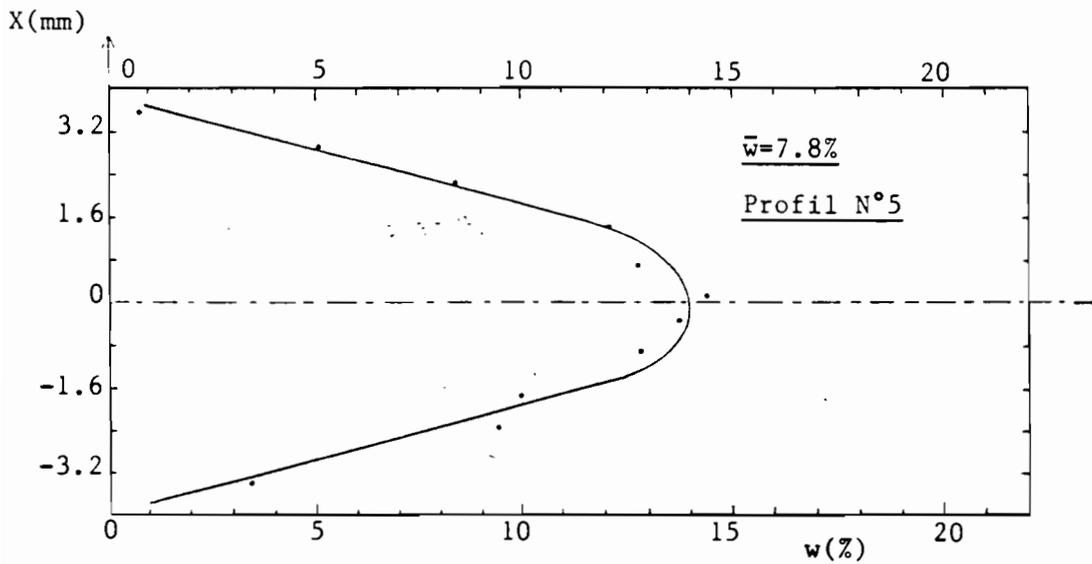


FIGURE 46-9: Profil de teneur en eau à l'instant $t = 144 \text{ h}$.

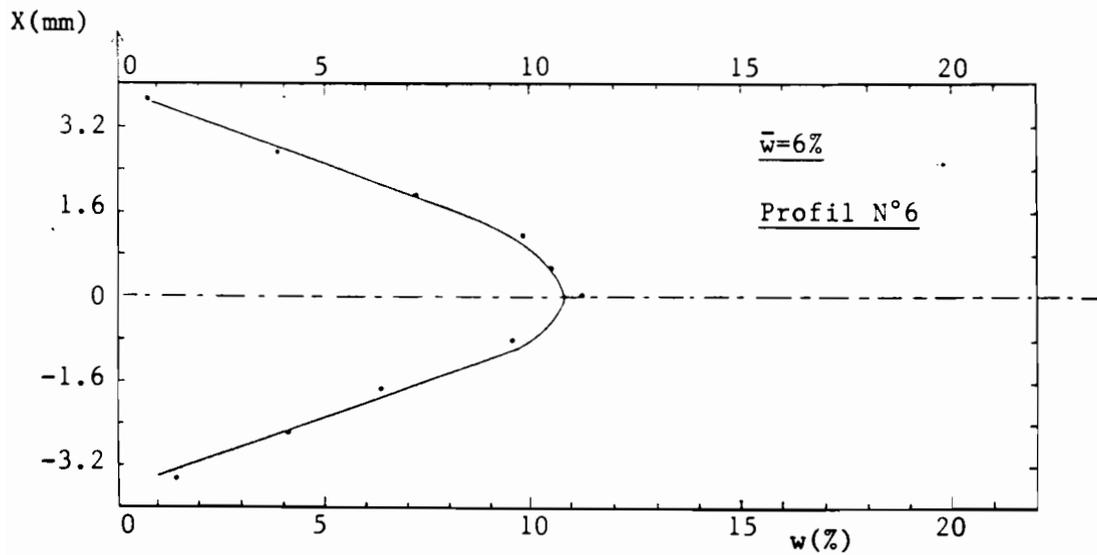


FIGURE 46-10: Profil de teneur en eau à l'instant $t = 169 \text{ h}$.

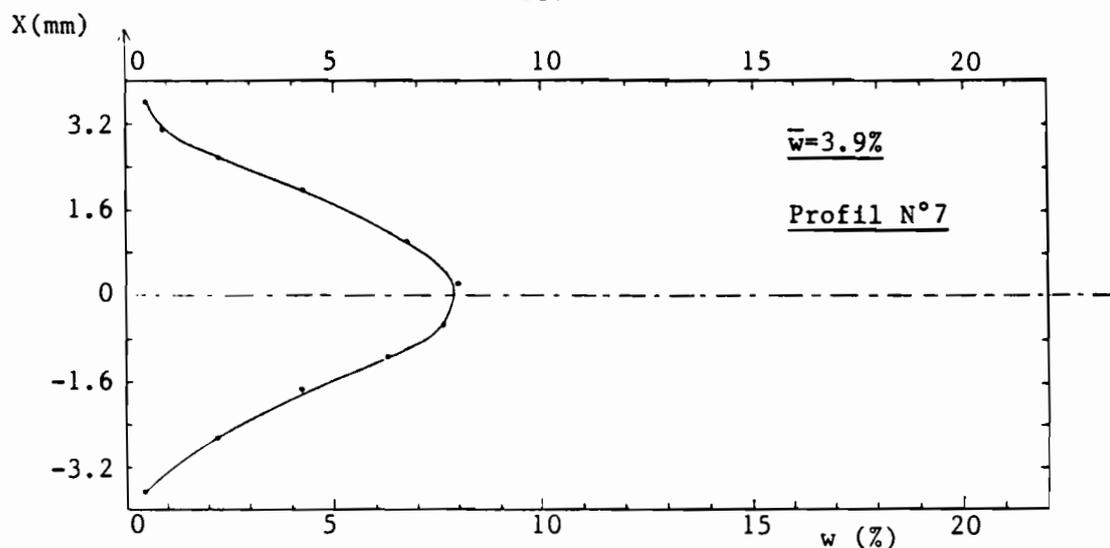


FIGURE 46-11: Profil de teneur en eau à l'instant $t = 258$ h.

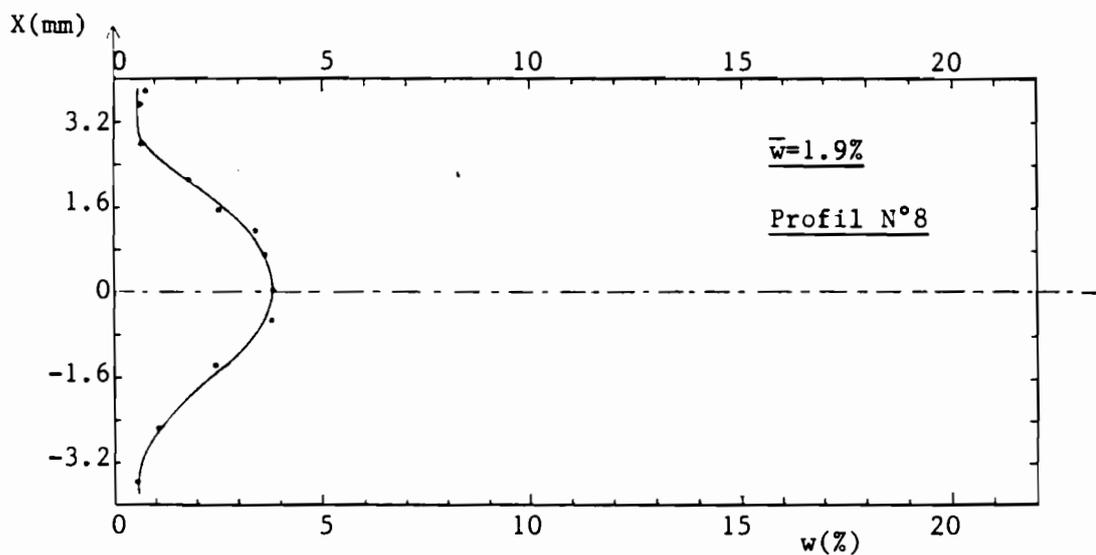


FIGURE 46-12: Profil de teneur en eau à l'instant $t = 430$ h.

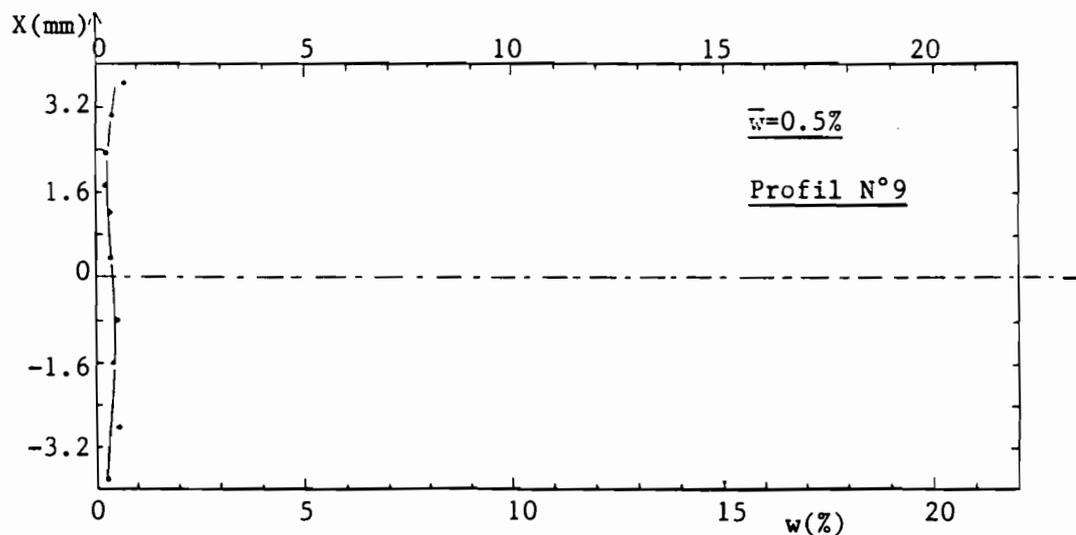


FIGURE 46-13: Profil de teneur en eau à l'instant $t = 795$ h.

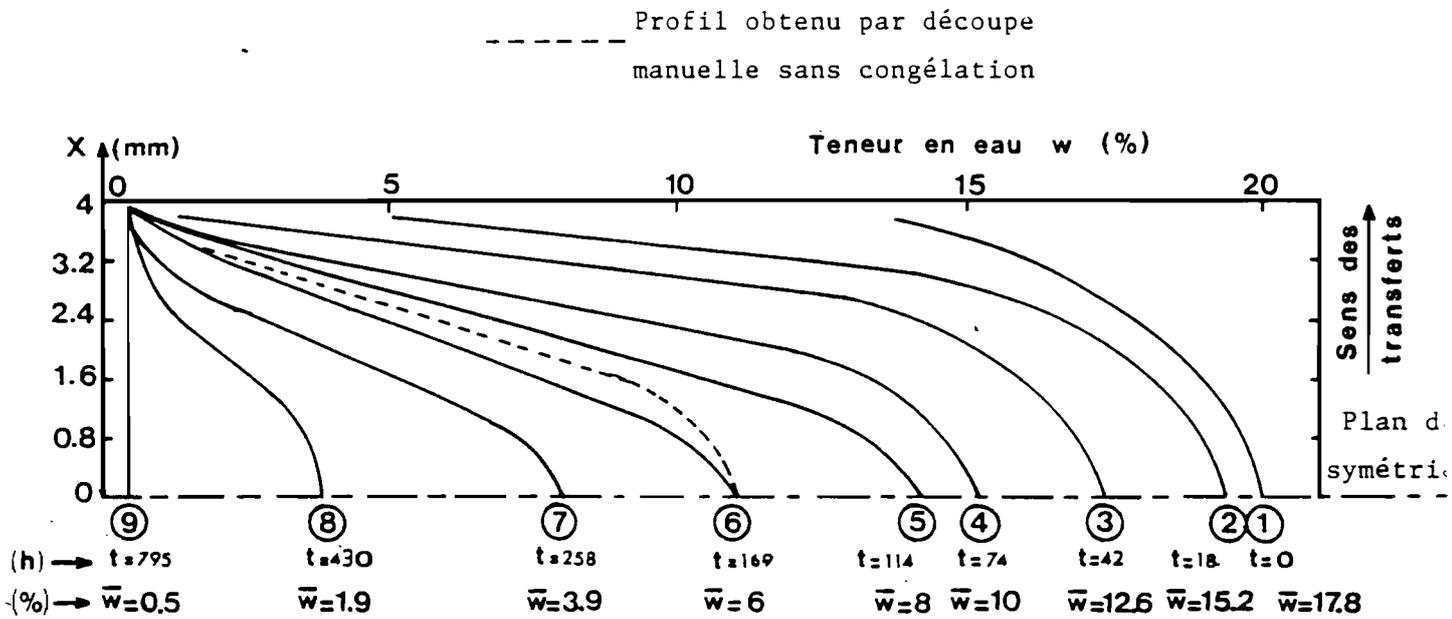
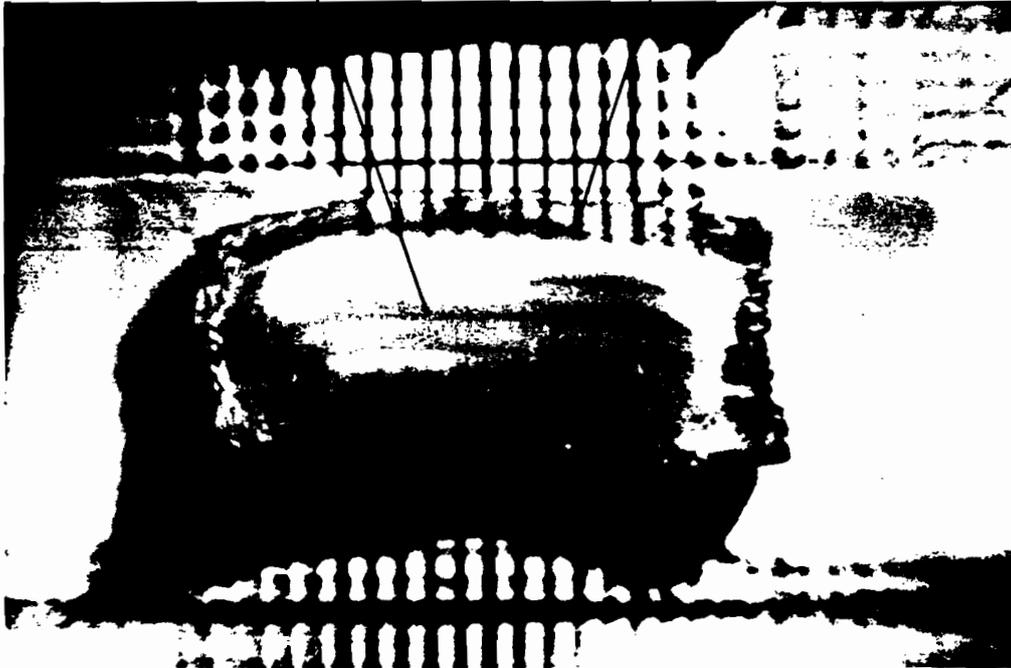


FIGURE 46-14: Evolution du profil de teneur en eau au cours du séchage sur la demi-épaisseur de la feuille.

zone opaque
(présence de sérum)

croûtage



2 mm



PHOTO 46-1: Mise en évidence d'une zone de croûtage à la surface de l'échantillon.

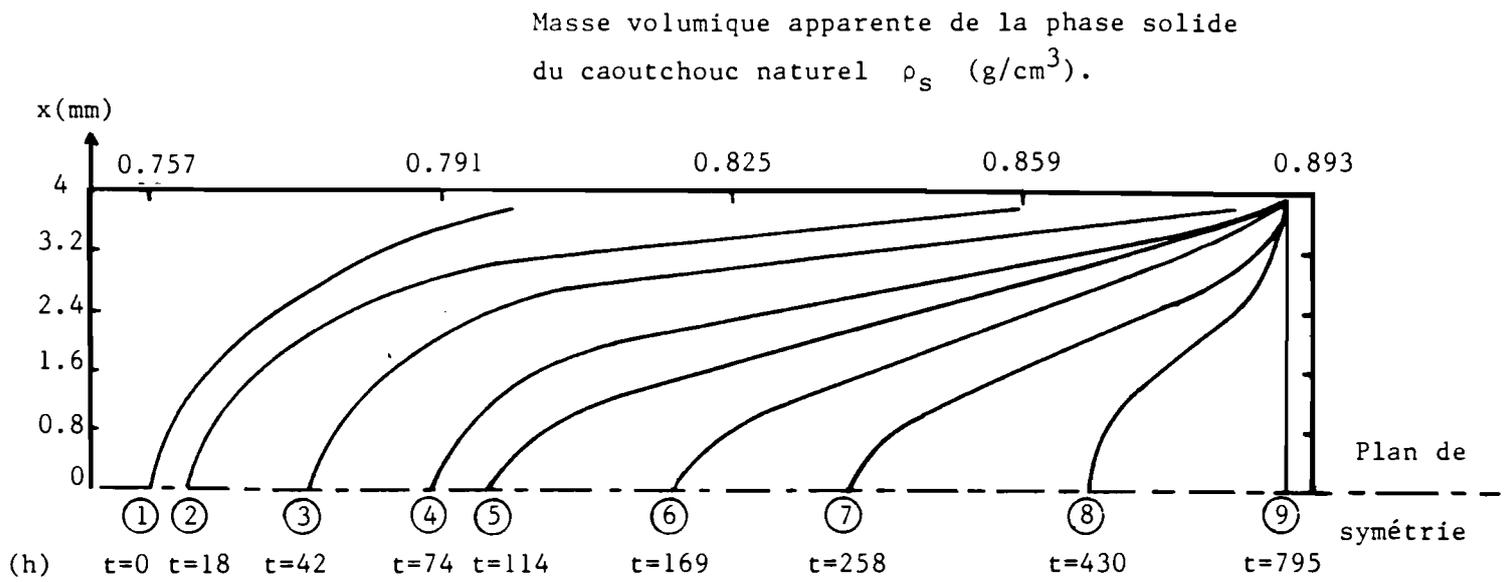


FIGURE 46-15: Evolution du profil de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc naturel au cours du séchage sur la demi-épaisseur de la feuille.

C. VALIDATION DE LA RELATION PHENOMENOLOGIQUE DE TRANSPORT ISOTHERME DE L'EAU DANS LE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LA PHASE DE SECHAGE A VITESSE DECROISSANTE-COEFFICIENT DE TRANSPORT

Après la présentation des résultats expérimentaux nous proposons un modèle d'interprétation de ces résultats. Nous abordons ensuite la vérification de la relation phénoménologique de transport de l'eau proposée S.38 et la détermination du coefficient de transport en fonction de la teneur en eau.

S.47 MODELE D'INTERPRETATION DES EXPERIENCES DE TRANSPORT DE L'EAU DANS LE CAOUTCHOUC NATUREL

Dans les expériences effectuées, les transferts peuvent être considérés comme unidirectionnels suivant l'épaisseur de la feuille (direction x de la figure 46-14). Suivant cette direction, les transferts obéissent à la relation 38-9:

$$\rho_e \dot{V}_e = -D_1 \frac{\partial w}{\partial x} \quad (47-1)$$

ou D_1 est la composante suivant x du coefficient de transport de l'eau.

Pour vérifier cette relation, il faut d'une part déterminer la force thermodynamique $\partial w / \partial x$ et d'autre part évaluer la densité de flux d'eau $\rho_e \dot{V}_e$.

1. Détermination du gradient de teneur en eau

Le gradient de teneur en eau se déduit des profils de la figure 46-14. La figure 47-1 donne la variation de la force thermodynamique $\partial w / \partial x$ en fonction du temps pour différentes abscisses. La figure 47-2 donne la variation de w en fonction du temps pour ces mêmes abscisses; ces courbes seront utilisées par la suite.

2. Détermination de la densité de flux

En substituant la relation (38-4) dans la relation (38-1), il vient:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha w^2 + w) = -\frac{1}{\rho_e} \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e \dot{V}_e) \quad (47-2)$$

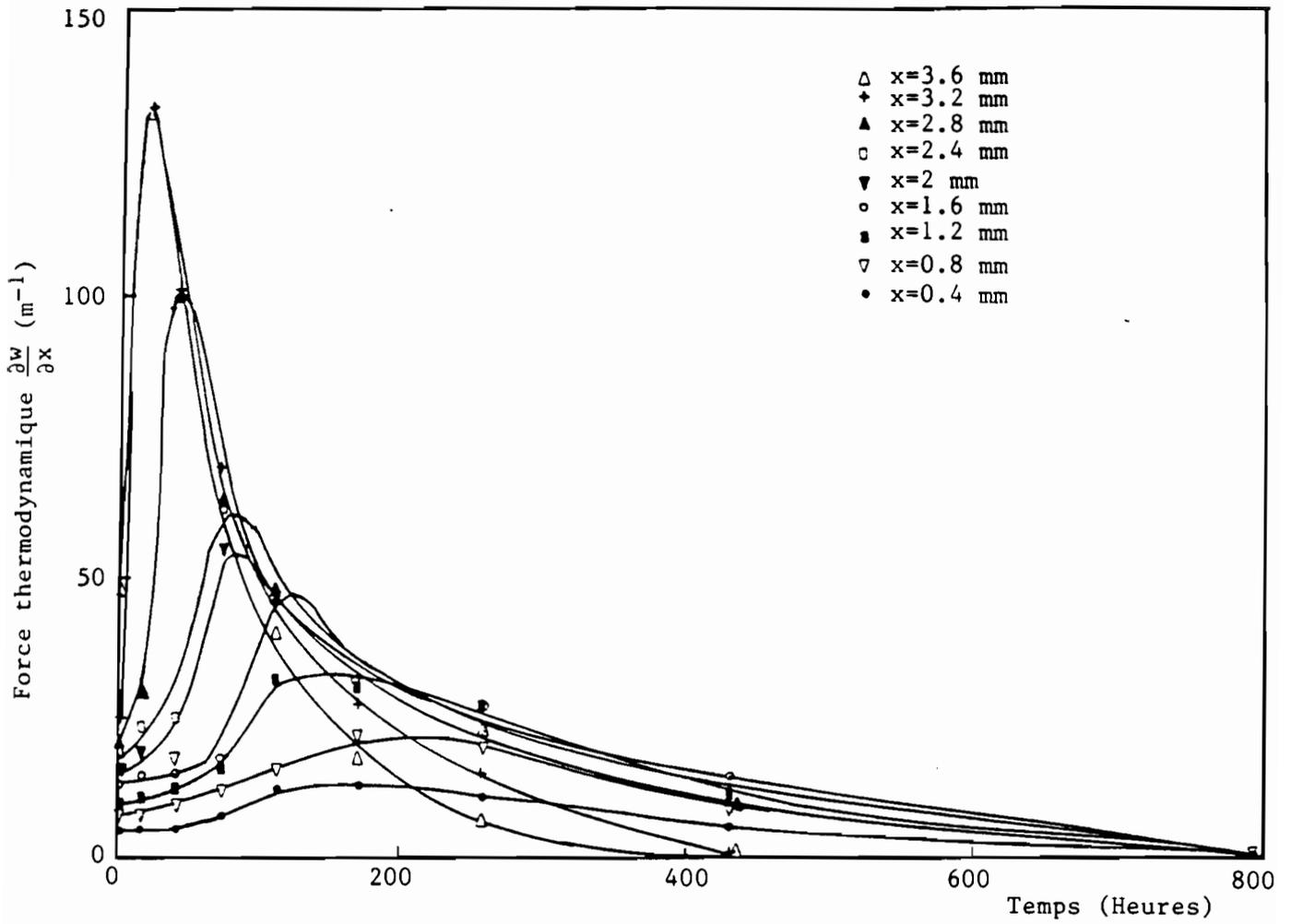


FIGURE 47-1: Variation de la force thermodynamique en fonction du temps pour diverses abscissés.

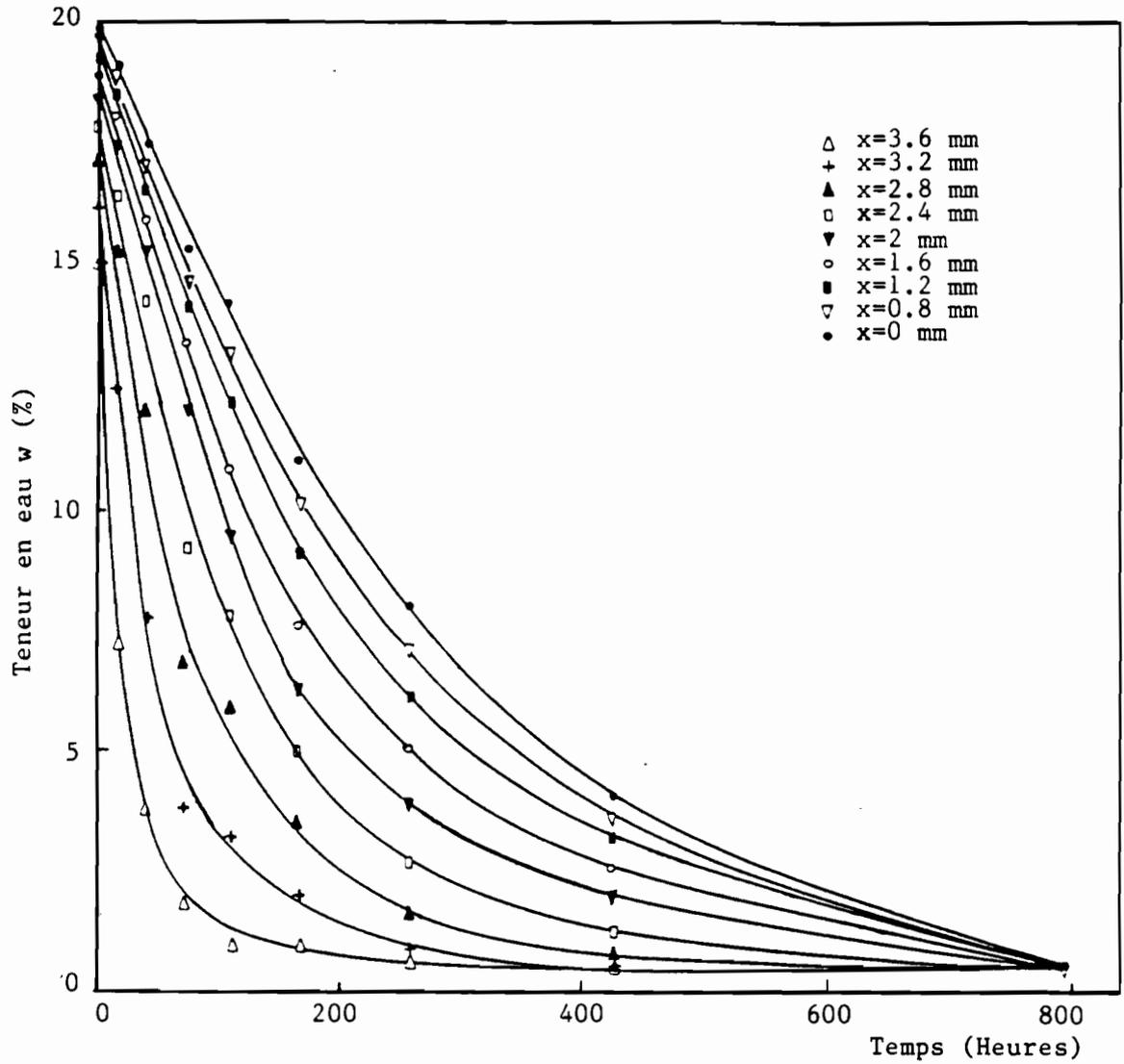


FIGURE 47-2: Variation de la teneur en eau en fonction du temps pour diverses abscisses.

avec:
$$\alpha = - \frac{\rho_s^*}{\rho_e^*}$$

En intégrant la relation (47-2) entre 0, abscisse du plan de symétrie de la feuille, et une abscisse quelconque x à l'instant t , il vient:

$$\rho_e V_e(x,t) - \rho_e V_e(0,t) = - \rho_s^* \frac{\partial}{\partial t} \int_0^x (\alpha w^2 + w) dr \quad (47-3)$$

L'hypothèse de symétrie par rapport au plan médian de la feuille entraîne la nullité du flux pour $x=0$:

$$\rho_e V_e(0,t) = 0$$

En un point x et à un instant t donnés, la densité de flux se calcule par la relation:

$$\rho_e V_e(x,t) = - \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_s^* \int_0^x (\alpha w^2 + w) dr \right) \quad (47-4)$$

Pour exploiter cette relation on calcule à partir des profils 46-14 l'intégrale:

$$F(t,x) = \rho_s^* \int_0^x (\alpha w^2 + w) dr \quad (47-5)$$

A partir de la représentation graphique de $F(t,x)$, on déduit, par dérivation par rapport au temps, la densité de flux $\rho_e V_e(x,t)$. La figure 47-3 représente l'évolution de la densité de flux $\rho_e V_e$ en fonction du temps pour différentes abscisses x .

En résumé, pour obtenir la force thermodynamique et la densité de flux à une abscisse donnée x_0 , pour une teneur en eau donnée, on opère de la manière suivante:

- 1) En utilisant les courbes de la figure 47-2 on détermine le temps t_e pour lequel cette teneur en eau est atteinte en x_0
- 2) En reportant t_e sur la courbe de la figure 47-1 correspondant à x_0 , on déduit la force thermodynamique
- 3) En reportant t_e sur la courbe correspondant à x_0 de la figure 47-3, on déduit la valeur $\rho_e V_e$.

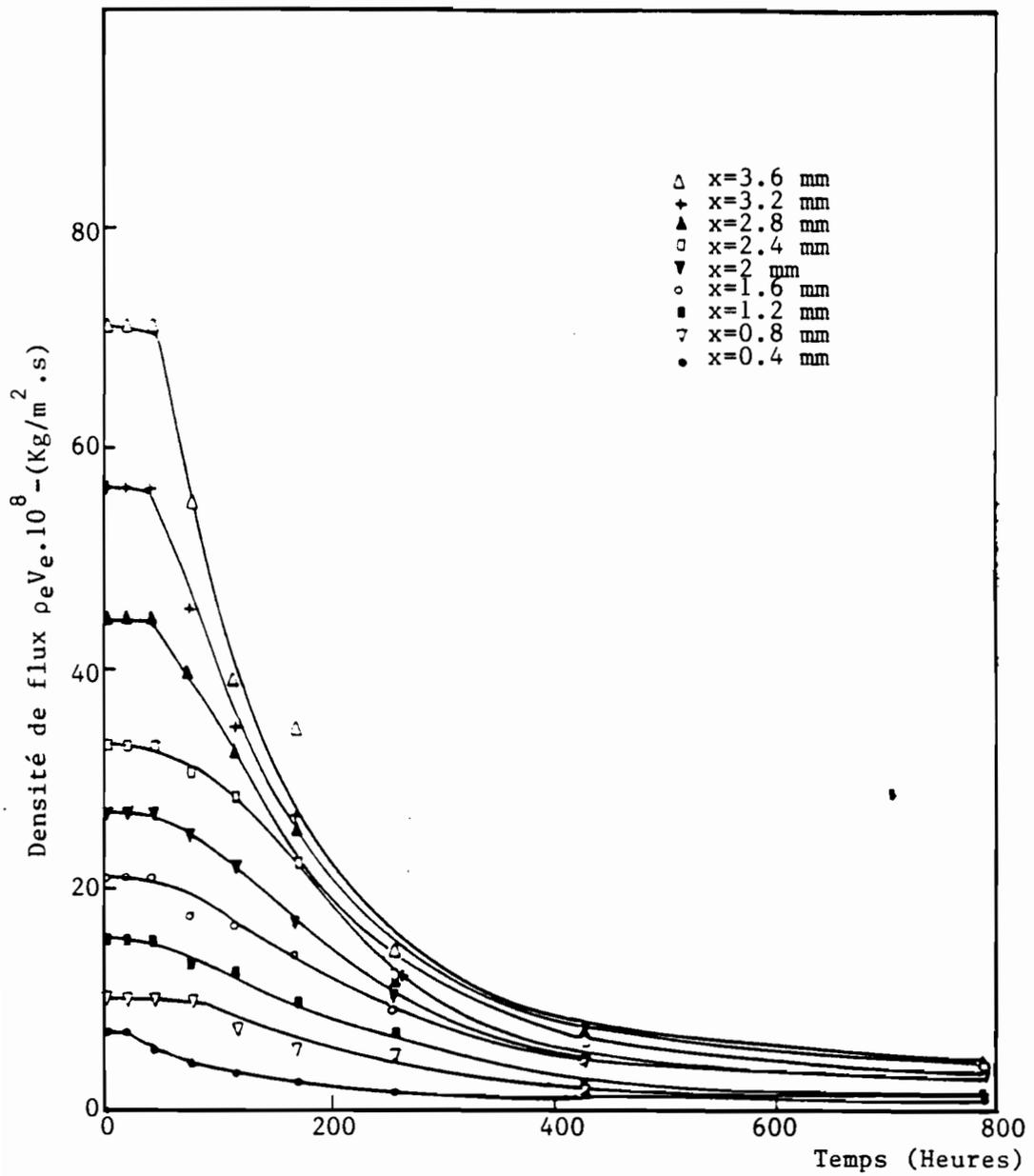


FIGURE 47-3: Variation de la densité de flux en fonction du temps pour diverses abscisses.

S. 48 VALIDATION DE LA RELATION PHENOMENOLOGIQUE DE TRANSPORT DE L'EAU

Il convient tout d'abord de s'assurer de la validité de la relation:

$$\rho_e \nabla_e = -D_1 \frac{\partial w}{\partial x} \quad (48-1)$$

où pour une température donnée D_1 ne dépend que de la teneur en eau.

En utilisant la méthode exposée au S. 47, il est possible de déterminer, pour une teneur en eau fixée, plusieurs couples $(\partial w / \partial x; \rho_e \nabla_e)$.

Les figures 48-1, 48-2 et 48-3 représentent la variation de la densité du flux d'eau en fonction du gradient de w pour des teneurs en eau comprises entre 5% et 15%. Ces figures montrent que, dans le domaine de teneur en eau exploré, la linéarité entre densité de flux et gradient de teneur en eau est respectée. Cette constatation valide la relation de transport de l'eau (38-6) adoptée dans cette étude.

S. 49 VARIATION DU COEFFICIENT DE TRANSPORT ISOTHERME DE L'EAU EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU

En utilisant la démarche proposée S. 47, il est possible de déterminer la valeur du coefficient de transport isotherme de l'eau D_1 pour des teneurs en eau comprises dans l'intervalle 2% < w < 16%. La figure 49-1 représente la variation du coefficient D_1 en fonction de la teneur en eau w . On observe que ce coefficient passe par un minimum pour une teneur en eau w_m de l'ordre de 10%. Il est à noter que cette valeur de teneur en eau est égale à la teneur en eau correspondant au second point critique du séchage (w_{c2} , S. 4, figures 4-4 et 4-5) qui marque le début de la phase diffusionnelle de séchage.

S. 50 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION PAR UNE APPROCHE GLOBALE

Nous nous proposons à titre de vérification de déterminer le coefficient de diffusion à partir d'une méthode se basant sur une approche globale (S.6 et S.7). On rappelle que la solution analytique (6-3) de l'équation de diffusion de FICK à coefficient constant s'exprime en négligeant les termes d'ordre supérieur à un, sous la forme:

$$E = \frac{\bar{w} - \bar{w}_{e1}}{\bar{w}_0 - \bar{w}_{e1}} = \frac{8}{\pi^2} \left[\exp\left(-\frac{D_t t \pi^2}{4e^2}\right) \right] \quad (50-1)$$

ou encore, sous forme logarithmique:

$$\log E = \log \frac{\bar{w} - \bar{w}_{e1}}{\bar{w}_0 - \bar{w}_{e1}} = -D_t \frac{\pi^2}{4e^2} t + K \quad (50-2)$$

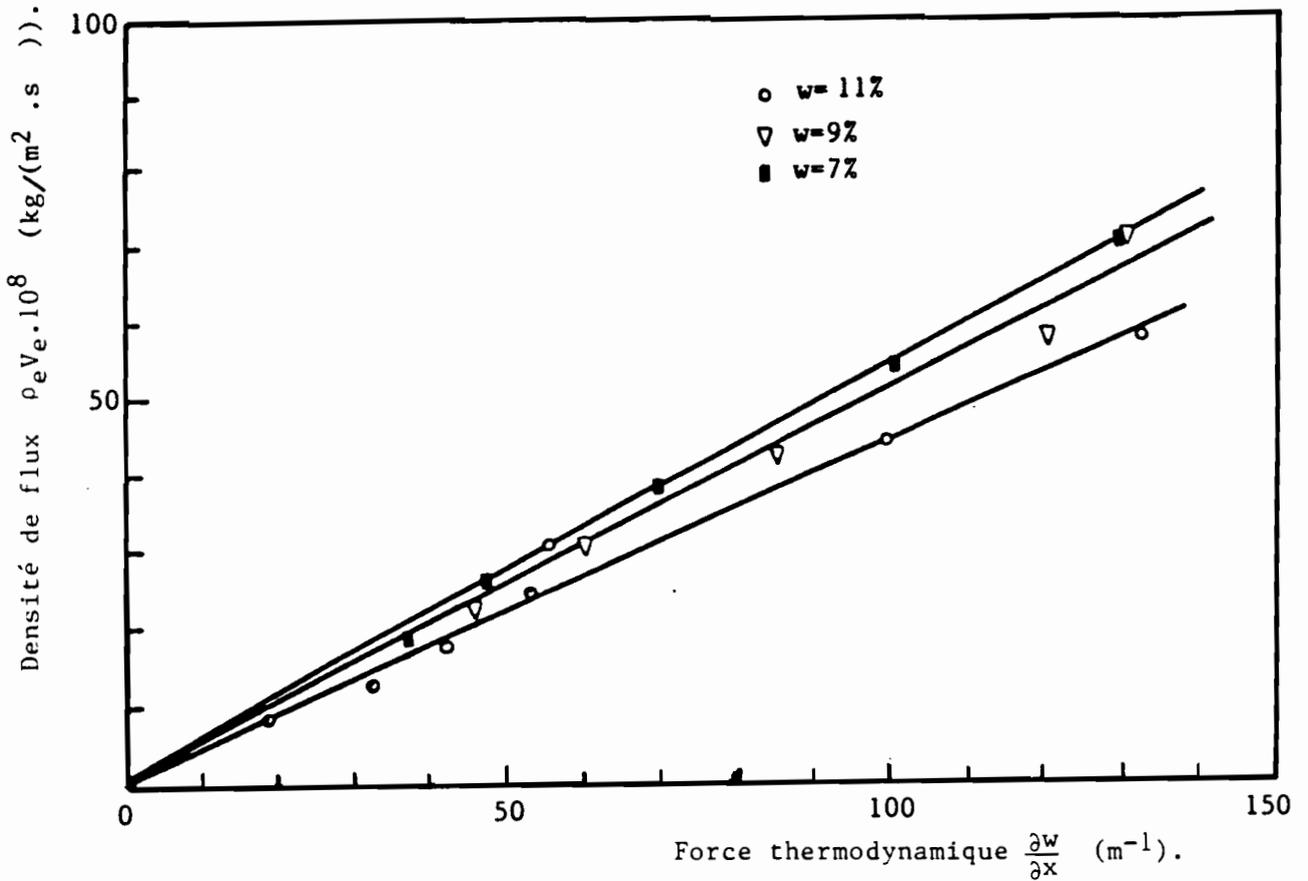


FIGURE 48-1: Variation de la densité de flux en fonction de la force thermodynamique pour différentes teneurs en eau.

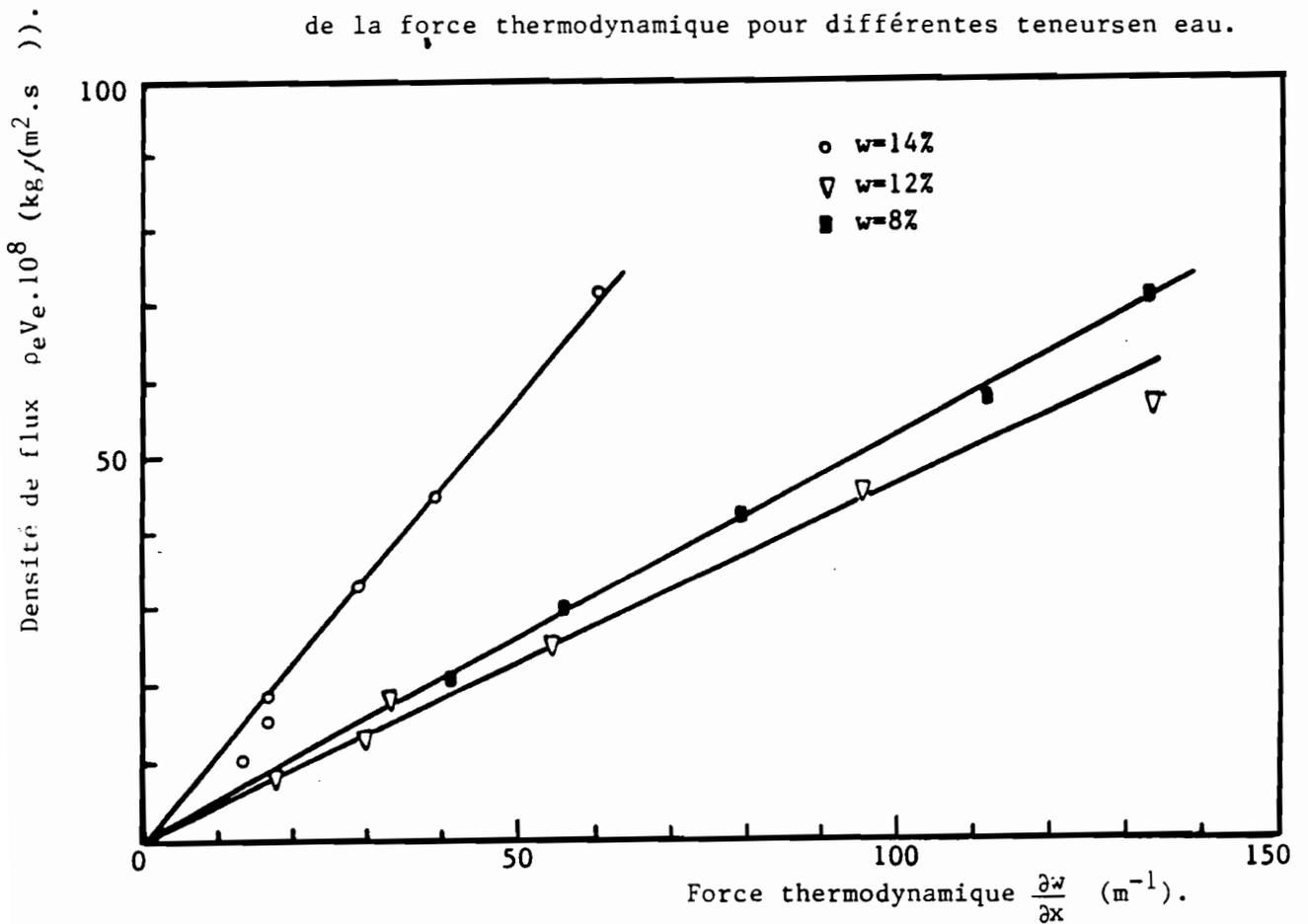


FIGURE 48-2: Variation de la densité de flux en fonction de la force thermodynamique pour différentes teneurs en eau.

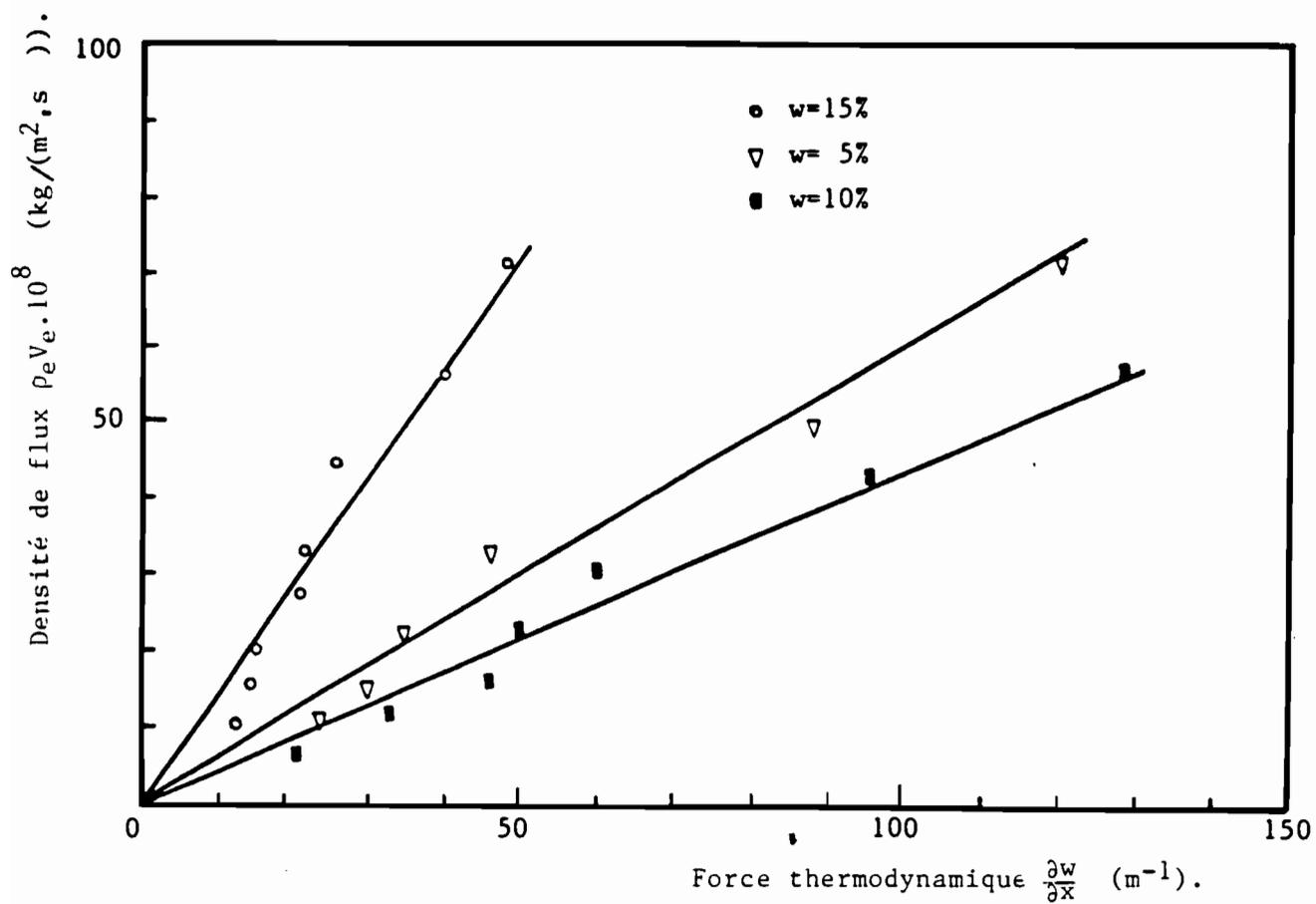


FIGURE 48-3: Variation de la densité de flux en fonction de la force thermodynamique pour différents teneurs en eau.

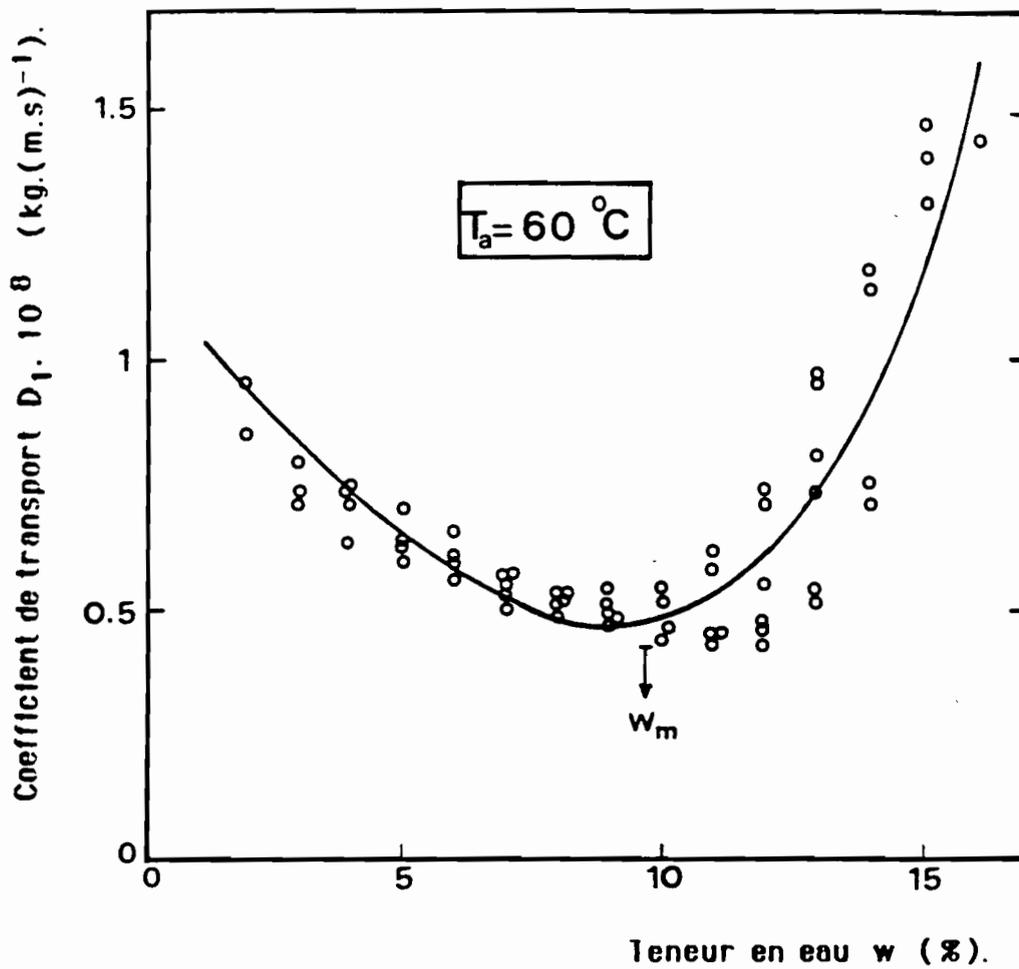


FIGURE 49-1: Variation du coefficient de transport de l'eau D_1 en fonction de la teneur en eau.

A partir de la cinétique expérimentale de la figure (46-1) on peut tracer (Figure 50-1) la variation de E en fonction de $\pi^2 t / 4 a^2$.

On constate que la relation n'est pas linéaire ce qui montre que le coefficient D_f varie avec la teneur en eau. On peut néanmoins distinguer, trois zones (Zones I, II, III sur la figure 50-1) où la relation est pratiquement linéaire. Il est possible dans ces trois zones de déterminer le coefficient D_f .

$$\begin{array}{ll} 11,4 \% < \bar{w} < 21,75 & ; \quad D_f = 2,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ 3,1 \% < \bar{w} < 11,4 \% & ; \quad D_f = 0,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ 1,4 \% < \bar{w} < 3,1 \% & ; \quad D_f = 1,03 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

S.51 COMPARAISON DES DIFFERENTS COEFFICIENTS DE DIFFUSION- DISCUSSION

On se propose de comparer les coefficients de diffusion obtenus par les deux méthodes citées précédemment (S.49, S.50) aux valeurs disponibles dans la littérature ¹.

Pour pouvoir comparer ces coefficients, les lois de diffusion dans lesquels ils apparaissent doivent être mises sous une forme identique. Il a été choisi ici d'adopter une loi de type FICK avec un coefficient qui s'exprime en m^2/s . Il convient donc de déterminer la relation entre le coefficient D_1 utilisé dans cette étude et le coefficient D_f .

La relation de bilan de masse adoptée dans cette étude s'écrit d'après (47-1) et (47-2):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha w^2 + w) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_1}{\rho_s} \cdot \frac{\partial w}{\partial x} \right] \quad (51-1)$$

Cette relation est à comparer à la relation (6-1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_f \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (51-2)$$

Les variables w et c étant des variables sans dimensions, l'identification de (51-1) et (51-2) n'est possible que pour des valeurs de w tendant vers 0 et donne alors:

$$D_f = \frac{D_1}{\rho_s} \quad (51-3)$$

Sur la figure 51-1 sont représentés:

- courbe 1: La variation du coefficient de diffusion déterminée à partir de l'étude locale des transferts et obtenue en ramenant le coefficient représenté figure 49-1 en m^2/s en utilisant 51-3. Ce coefficient a été obtenu à 60 °C.

[1] BUDIMAN S. (1973, 1, p.47)

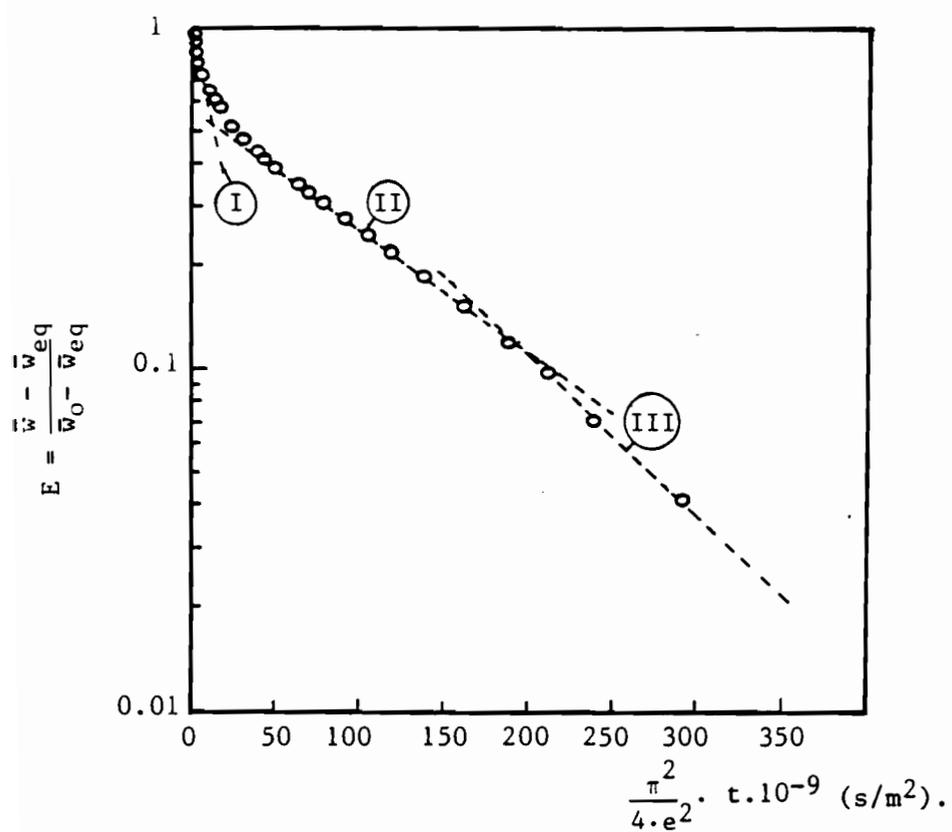


FIGURE 50-1: Variation de E en fonction de

$$\frac{\pi^2}{4 \cdot e^2} \cdot t$$

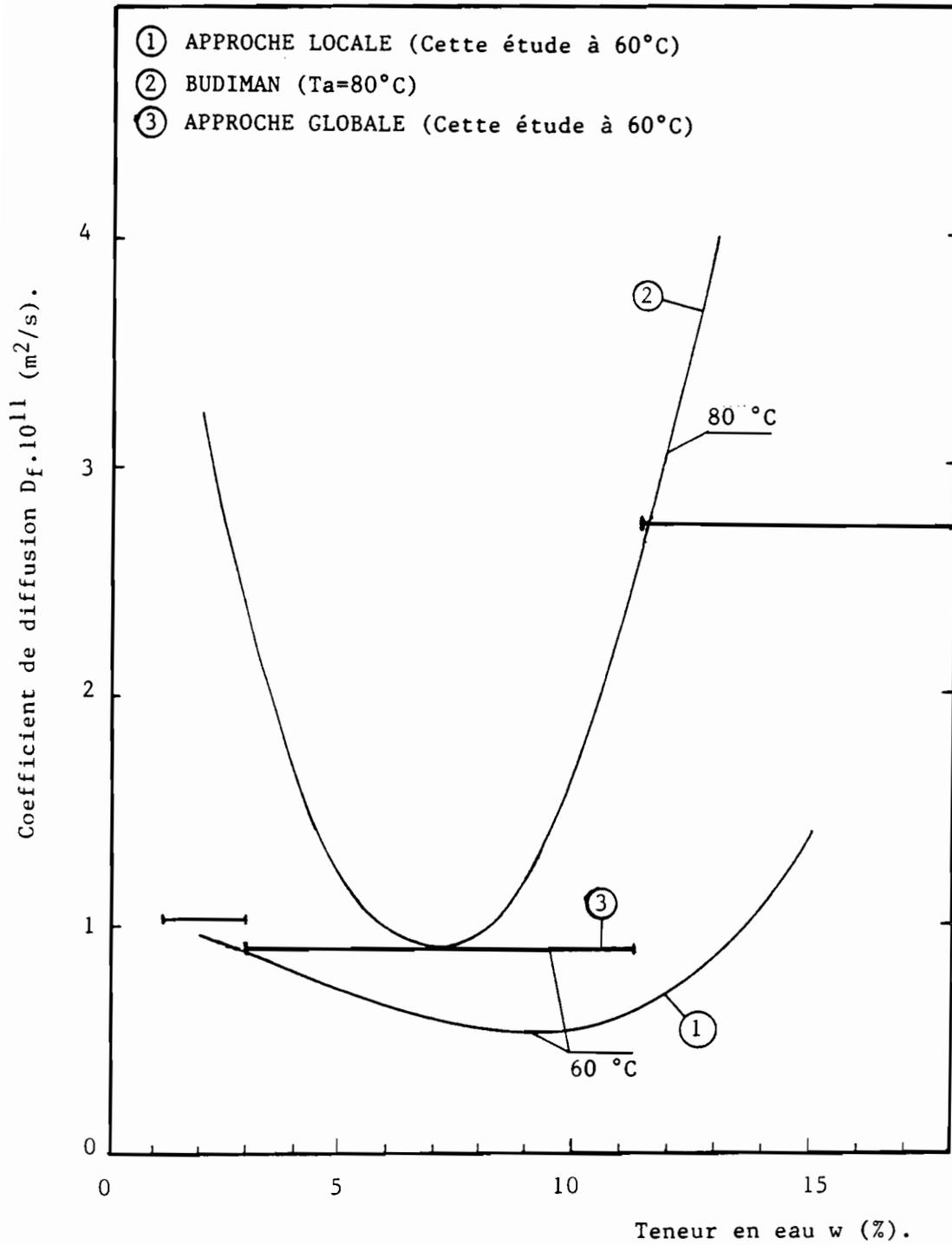


FIGURE 51-1: Comparaison des coefficients de diffusion D_f obtenus par différentes méthodes

- courbe 2: la variation du coefficient de diffusion déterminée par BUDIMAN¹ à 80 °C.
- courbe 3: la variation du coefficient de diffusion déterminée par la méthode globale exposée S. 50.

On peut constater qu'il existe une cohérence entre les trois méthodes de détermination; le coefficient déterminé par BUDIMAN est supérieur à celui déterminé dans cette étude; la température des expériences étant de 80 °C pour cet auteur.

On notera que les trois méthodes donnent une allure semblable de variation du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en eau. Le coefficient décroît pour des teneurs en eau supérieures à une teneur en eau w_m de l'ordre de 10% puis croît lorsqu'on tend vers une teneur en eau nulle.

Ce type de variation du coefficient de diffusion a été mis en évidence dans le cas de transfert d'humidité dans les bois résineux². Les études de transferts couplés masse-chaaleur en milieux poreux non saturés³ attribuent ce type de variation à la prédominance des transferts en phase liquide pour des teneurs en eau supérieures à w_m , la remontée du coefficient au-dessous de w_m étant attribuée à l'apparition des transferts de masse en phase gazeuse.

Dans le cas du caoutchouc naturel, cette explication peut difficilement être retenue, compte tenu de la nature diphasique du produit (S. 22). L'hypothèse que l'on peut retenir pour expliquer la remontée du coefficient de diffusion est l'existence d'une force thermodynamique de transport qui viendrait se superposer au gradient de teneur en eau. Dans l'état actuel des recherches, il n'est pas possible de préciser la nature de cette force. Tout au plus peut on retenir l'hypothèse de GEHRMANN et KAST⁴ selon laquelle au potentiel de transport lié au gradient de teneur en eau viendrait se superposer un potentiel de transport lié à la contraction de la structure.

[1] BUDIMAN S. (1973, 1) (Voir courbe correspondant à 80 °C figure 7-3, page).

[2] COMSTOCK (1963, 2)

[3] CRAUSSE et al (1981, 2)

[4] GEHRMANN et KAST (1978, 1)

PARTIE IV

**SIMULATION DU SECHAGE D'UNE FEUILLE
DE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT
LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE**

Après avoir exposé le modèle local simplifié de transport de l'eau dans le caoutchouc naturel et mesuré le coefficient de diffusion, nous abordons dans cette partie l'application de ce modèle à la simulation du séchage isotherme d'une feuille de caoutchouc naturel pendant la période à vitesse décroissante. Ce modèle sera validé par comparaison avec des cinétiques de séchage de feuilles pour différentes valeurs de l'épaisseur et de l'humidité relative de l'air asséchant obtenues à une température de 60 °C.

A. INTEGRATION NUMERIQUE DU MODELE LOCAL-APPLICATION A LA DETERMINATION THEORIQUE DES CINETIQUES DE SECHAGE PENDANT LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE.

S.53 RAPPEL DU MODELE-CONDITIONS INITIALES- CONDITIONS AUX LIMITES

1. Equation du modèle

La variable d'état choisie est la teneur en eau w . Le modèle se réduit à la relation de bilan de masse (38-12):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[w \cdot \left(\rho_s^* - \frac{\rho_s^{*2}}{\rho_s} \cdot w \right) \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_1(w) \cdot \frac{\partial w}{\partial x} \right] \quad (53-1)$$

La variation de D_1 en fonction de la teneur en eau est donnée figure 49-1.

2. Conditions initiales

Dans ce qui suit, on simulera la cinétique de séchage pour une teneur en eau moyenne initiale de 12,6 %. On supposera que la forme du profil de teneur en eau pour cette valeur moyenne est donnée par le profil N° 3 de la figure 46-14 pour une épaisseur de 8 mm. Pour des épaisseurs différentes, le profil initial sera supposé homothétique du profil N° 3, la teneur en eau moyenne de 12,6 % est conservée par cette transformation.

3. Condition aux limites

On adopte les conditions suivantes:

- la teneur en eau en surface est égale à la teneur en eau d'équilibre imposée par l'atmosphère extérieure;
- dans le plan médian de la feuille la condition de symétrie impose un gradient de teneur en eau nul.

S.54 RESOLUTION NUMERIQUE

La résolution de la relation (53-1) est effectuée par la méthode des différences finies.

La transcription en différences finies de (53-1) se traduit par:

$$\frac{w_{i+1}^j - w_i^j}{\Delta t} [\alpha + 2\beta w_i^j] = \frac{1}{\Delta x} \left[D_i^{j+\frac{1}{2}} \frac{w_i^{j+1} - w_i^j}{\Delta x} \right] - \frac{1}{\Delta x} \left[D_i^{j-\frac{1}{2}} \frac{w_i^j - w_i^{j-1}}{\Delta x} \right] \quad (54-2)$$

avec: i : indice relatif au temps
 j : indice relatif à l'espace

et :

$$\alpha = -\frac{\rho_s^{*2}}{\rho_s^*} \quad \beta = \rho_s^*$$

$$D_i^{j \pm \frac{1}{2}} = \sqrt{D_i^j D_i^{j \pm 1}} \quad (54-3)$$

On pose: Δt : pas de temps
 ΔX : pas d'espace

La relation (54-2) s'écrit:

$$w_{i+1}^j = w_i^j + \frac{\Delta t}{\Delta x (\alpha + 2\beta w_i^j)} \left[D_i^{j+\frac{1}{2}} \frac{w_i^{j+1} - w_i^j}{\Delta x} - D_i^{j-\frac{1}{2}} \frac{w_i^j - w_i^{j-1}}{\Delta x} \right] \quad (54-4)$$

Le coefficient de diffusion représenté figure 49-1 peut être approximé par un polynôme du quatrième degré en w :

$$D_i^j = A' (w_i^j)^4 + B' (w_i^j)^3 + C' (w_i^j)^2 + D' (w_i^j) + E' \quad (54-5)$$

avec: $A' = 5,207 \cdot 10^{-5}$ $C' = 1,52 \cdot 10^{-7}$
 $B' = -4,916 \cdot 10^{-6}$ $D' = -6,876 \cdot 10^{-8}$ $E' = 9,866 \cdot 10^{-9}$

Cette approximation correspond à la courbe représentée figure 49-1.

A divers instants du séchage, le programme fournit:

- les teneurs en eau locales en tout point de la discrétisation; ce qui donne accès au profil de teneur en eau;
- la teneur en eau moyenne dans la feuille; ce qui permet de tracer la cinétique de séchage.

Les résultats du modèle seront présentés plus loin et comparés aux expériences de validation que nous allons présenter.

B. EXPERIENCES DE VALIDATION DU MODELE DE SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE

S.56 BUT DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale proposée a pour but de valider le modèle exposé dans le paragraphe précédent, c'est à dire vérifier si ce modèle décrit correctement l'évolution de l'hygrométrie des feuilles de caoutchouc naturel dans des conditions différentes de celles utilisées pour déterminer le coefficient de transport de l'eau. On se limitera à la période diffusionnelle de séchage.

La validation sera effectuée pour:

- diverses épaisseurs de feuilles;
- diverses humidités relatives de l'air asséchant.

Les autres paramètres (température, origine du latex, mode et pH de coagulation, taux de laminage) seront maintenus constants; ils seront pris identiques à ceux imposés lors de la détermination du coefficient de transport de l'eau.

S.57 PRINCIPE DES EXPERIENCES

Le principe des expériences consiste à placer des feuilles de caoutchouc naturel dans des enceintes fermées régulées en température et en humidité relative et à suivre l'évolution de ces feuilles au cours du temps.

Le suivi de cette évolution porte sur la variation du poids de la feuille (ou de sa teneur en eau moyenne) au cours du temps (cinétique de séchage).

Dans cette étude expérimentale, aucune mesure locale au niveau de la feuille n'est réalisée. La validation du modèle est effectuée au niveau global de la cinétique de séchage.

S.58 DISPOSITIF EXPERIMENTAL-MODE OPERATOIRE-PROGRAMME D'EXPERIENCE

1. Préparation des feuilles de caoutchouc naturel

Les conditions expérimentales de préparation des feuilles de caoutchouc naturel sont les suivantes:

- DRC de référence: 15%;
- pH de coagulation: 4,8;
- maturation du coagulum: 18 heures;
- laminage progressif du coagulum en trois passes, M.R= 0,4; 0,27; 0,15.

Après laminage, on effectue un lavage des feuilles dans lesquelles sont prélevées à l'aide d'un emporte-pièce de section rectangulaire (dimension 57 x 37 mm) des échantillons de caoutchouc naturel. Ces échantillons sont supposés être représentatifs de la feuille de caoutchouc naturel.

L'épaisseur des échantillons à l'état anhydre intervient comme donnée dans la modélisation. Elle est calculée à partir de la mesure de la masse anhydre, de la surface et de la

densité du caoutchouc prise égale à $0,893 \text{ g/cm}^3$ (S.22). Il a été constaté que l'épaisseur de la feuille varie très peu dans l'intervalle de teneur en eau étudié ¹.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est identique à celui présenté figures 25-1 et 25-2. Il permet de soumettre les feuilles de caoutchouc naturel à des conditions de température et d'humidité relative fixées et de suivre au cours du temps le poids de l'échantillon et la surface de celui-ci.

La pression partielle de vapeur dans les tubes est contrôlée par des solutions salines saturées (Tableau 25-1).

3. Mode opératoire

Après laminage et lavage, les feuilles sont égouttées, découpées puis placées dans les enceintes de séchage. On procède à la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps. Les échantillons sont sortis un à un de leur enceinte de séchage et pesés. Cette opération est suffisamment brève pour ne pas influencer la cinétique de séchage. Les mesures de masse ont lieu à intervalles rapprochés en début de séchage (toutes les 5 à 10 minutes) puis sont de plus en plus espacées dans le temps pour n'intervenir qu'une fois par jour en fin de séchage. Lorsque deux pesées consécutives donnent des résultats identiques à 0,2 mg près, l'échantillon est considéré à l'équilibre. Il est ensuite placé dans un dessiccateur afin d'obtenir sa masse anhydre.

4. Conditions expérimentales

Les expériences ont été effectuées à 60°C , pour les épaisseurs de feuilles anhydres et les humidités relatives de l'air asséchant données dans le tableau suivant.

N° Expérience	Humidité relative de l'air asséchant (%)	Epaisseur de la feuille l'état anhydre (mm)
1	30	2,18
2	30	2,30
3	30	2,76
4	30	5,15
5	43	2,15
6	43	2,30
7	76	2,26
8	76	2,29
9	82	2,14

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le paragraphe suivant et comparés aux résultats du modèle simplifié.

[1] COUSIN (1987, 1, p.39)

C. COMPARAISON EXPERIENCE-THEORIE. ESSAI DE VALIDATION DU MODELE SIMPLIFIE

Après avoir présenté dans la partie A la modélisation mathématique des transferts dans une feuille de caoutchouc naturel et dans la partie B les expériences de séchage de feuilles de caoutchouc naturel, on se propose dans cette partie de comparer l'expérience et la théorie en vue d'une validation du modèle mathématique.

La comparaison porte sur:

- les profils de teneur en eau;
- la cinétique globale de séchage.

S64. VALIDATION DU MODELE: PROFILS DE TENEUR EN EAU

La première validation du modèle porte sur la comparaison des profils de teneur en eau théoriques à ceux déterminés expérimentalement (S.46) sur un échantillon de 8 mm d'épaisseur. La figure 64-1 illustre cette comparaison aux temps $t=74$ h, $t=169$ h, $t=430$ h. On constate que, tant que la zone de croûtage n'est pas trop importante, les profils du modèle sont corrects. Par contre, dès que le croûtage se manifeste, des écarts entre les deux profils apparaissent. Le modèle ne décrit pas correctement le phénomène de croûtage. Deux raisons peuvent expliquer cette différence:

- l'extrapolation du coefficient de diffusion pour des teneurs en eau inférieures à 2% représenté à la figure 49-1 est incorrecte. On conçoit en effet que pour que des transferts puissent s'opérer avec des gradients de teneur en eau quasi-nuls, le coefficient de diffusion doit devenir très grand.

- Dans la zone de croûtage, comme nous l'avons suggéré S. 51, un mécanisme de transport supplémentaire viendrait s'ajouter au mécanisme de diffusion; ce mécanisme pourrait être lié à un resserrement de la structure poreuse du caoutchouc naturel. Dans ce cas la relation phénoménologique de transport adoptée dans l'étude serait incomplète pour décrire les mécanismes de transfert aux faibles teneurs en eau.

S65. VALIDATION DU MODELE: CINETIQUES DE SECHAGE

Les figures 65-1 à 65-9 représentent les cinétiques de séchage théoriques obtenues à partir du modèle exposé S. 53 pour les expériences et les cinétiques expérimentales dont les conditions sont données S. 58.

On constate, pour les humidités relatives de 30 et 43 %, que le modèle est satisfaisant et ceci pour des épaisseurs de feuille de 2,18; 2,30; 2,76 et 5,5 mm. Malgré les réserves émises précédemment en ce qui concerne l'interprétation de la remontée du coefficient de diffusion, le modèle pourra être utilisé dans un but de prévision et de simulation du séchage des feuilles en période de vitesse décroissante.

Comme le montrent les figures 65-7 à 65-9, le modèle n'est plus satisfaisant pour des humidités relatives de 76 % et 82 %. La non concordance entre l'expérience et la théorie pour des humidités de l'air de 76 % et 82 % peut être attribuée à une mauvaise estimation de la

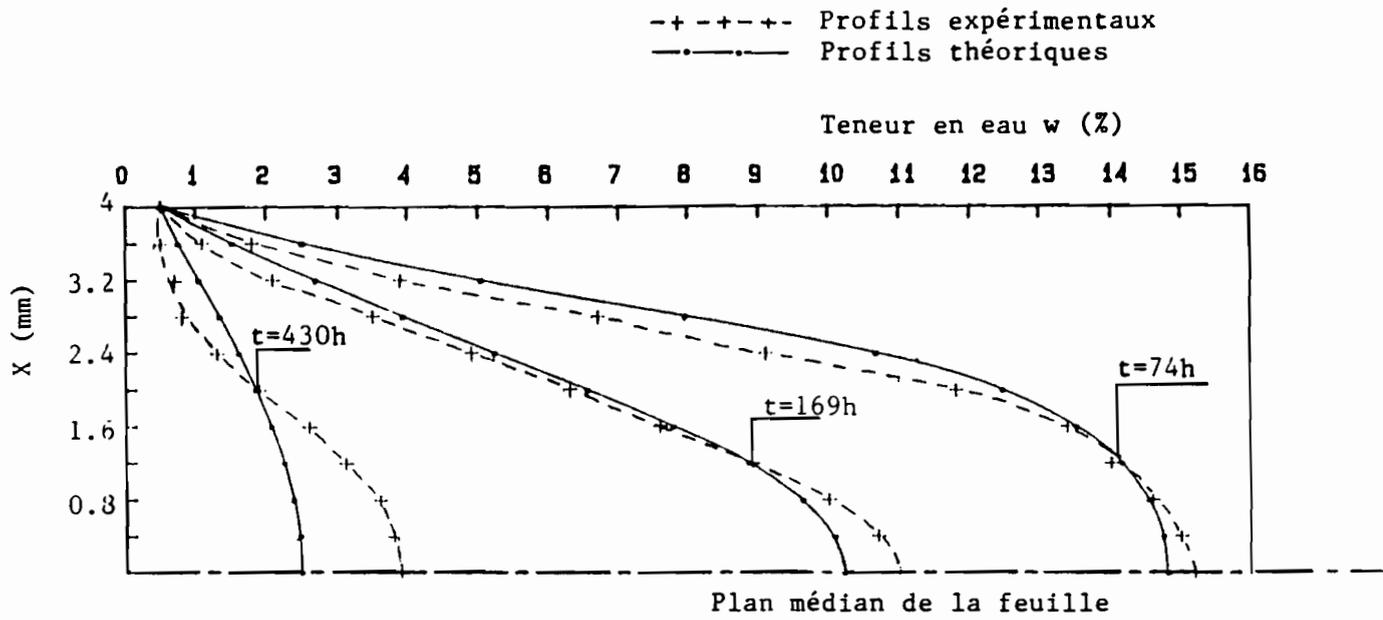


FIGURE 64-1: Comparaison entre les profils de teneur en eau expérimentaux et théoriques.

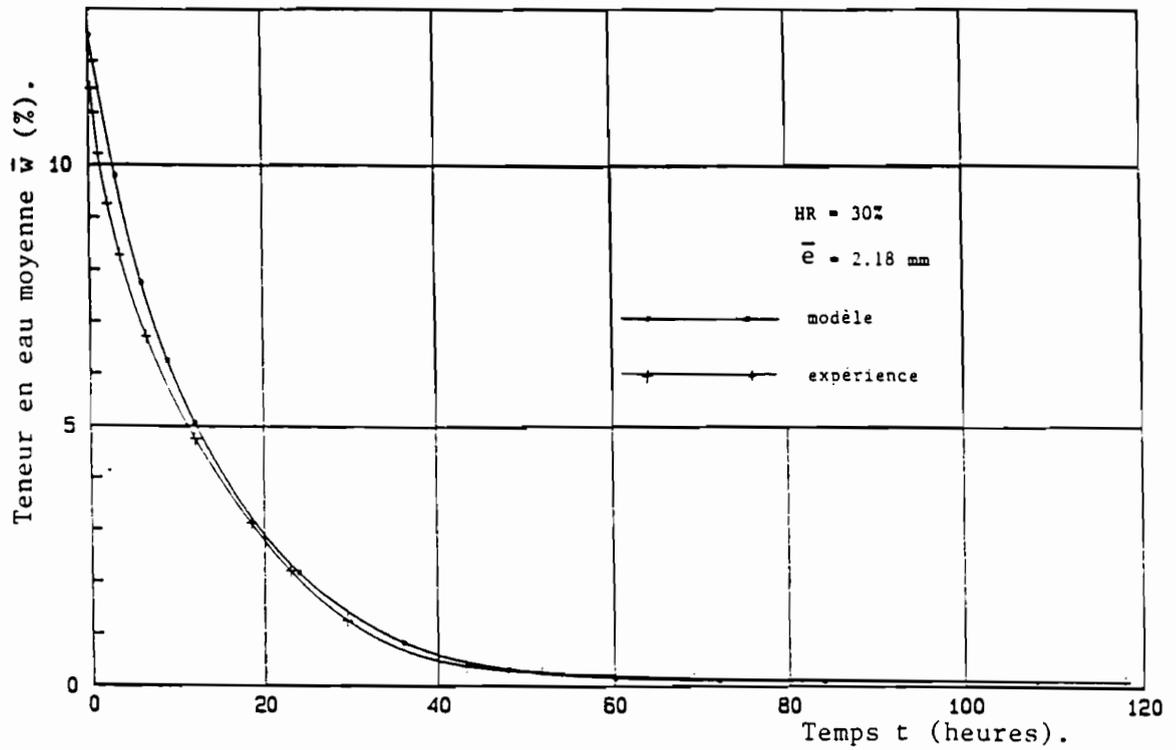


FIGURE 65-1: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°1.

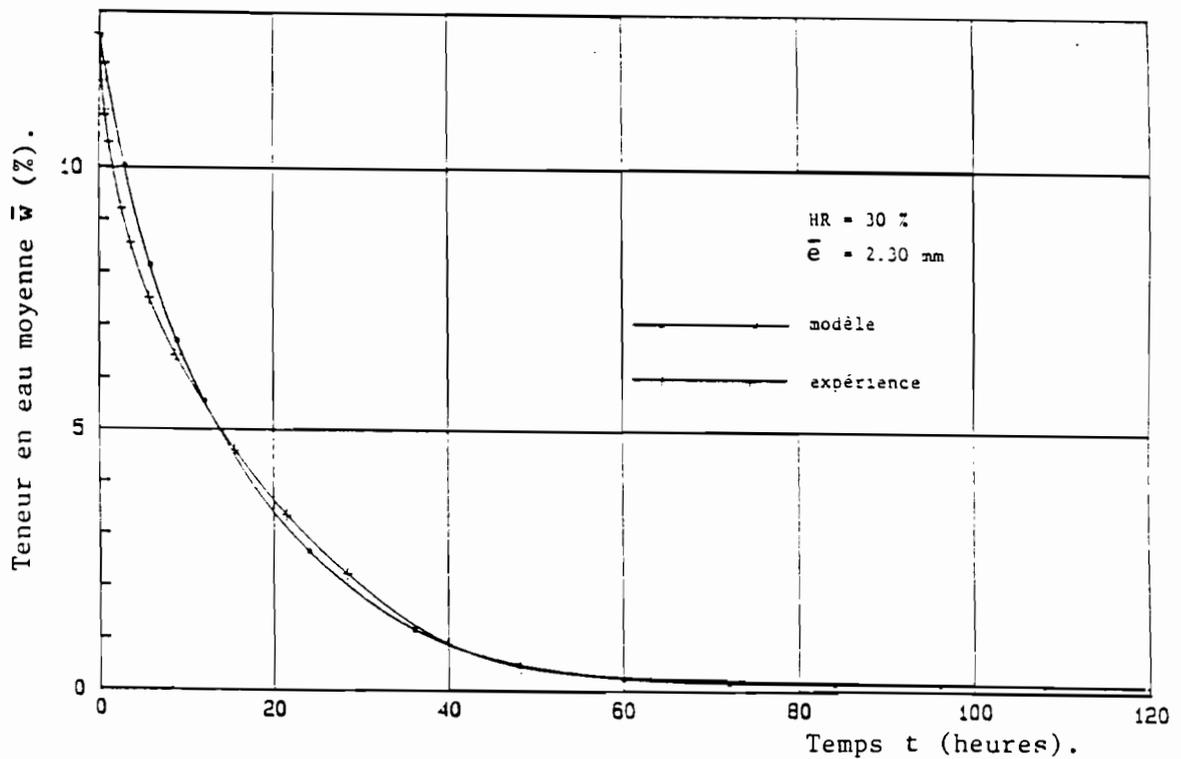


FIGURE 65-2: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°2.

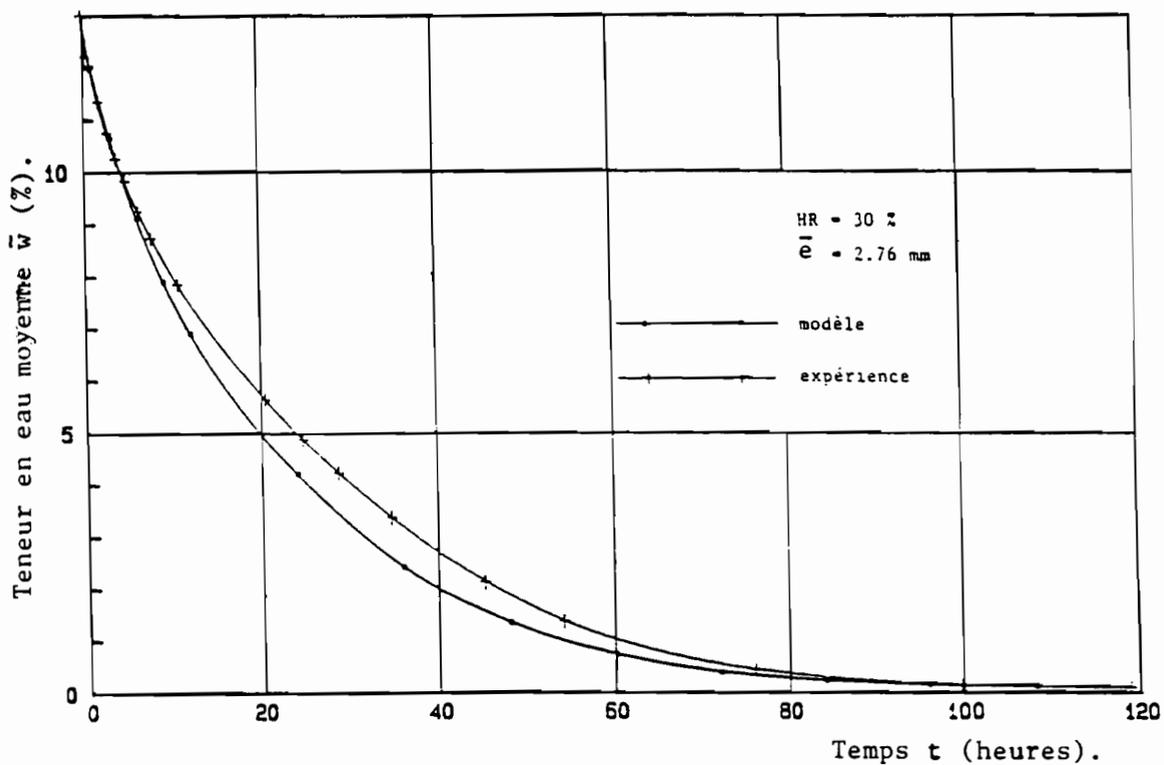


FIGURE 65-3: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°3.

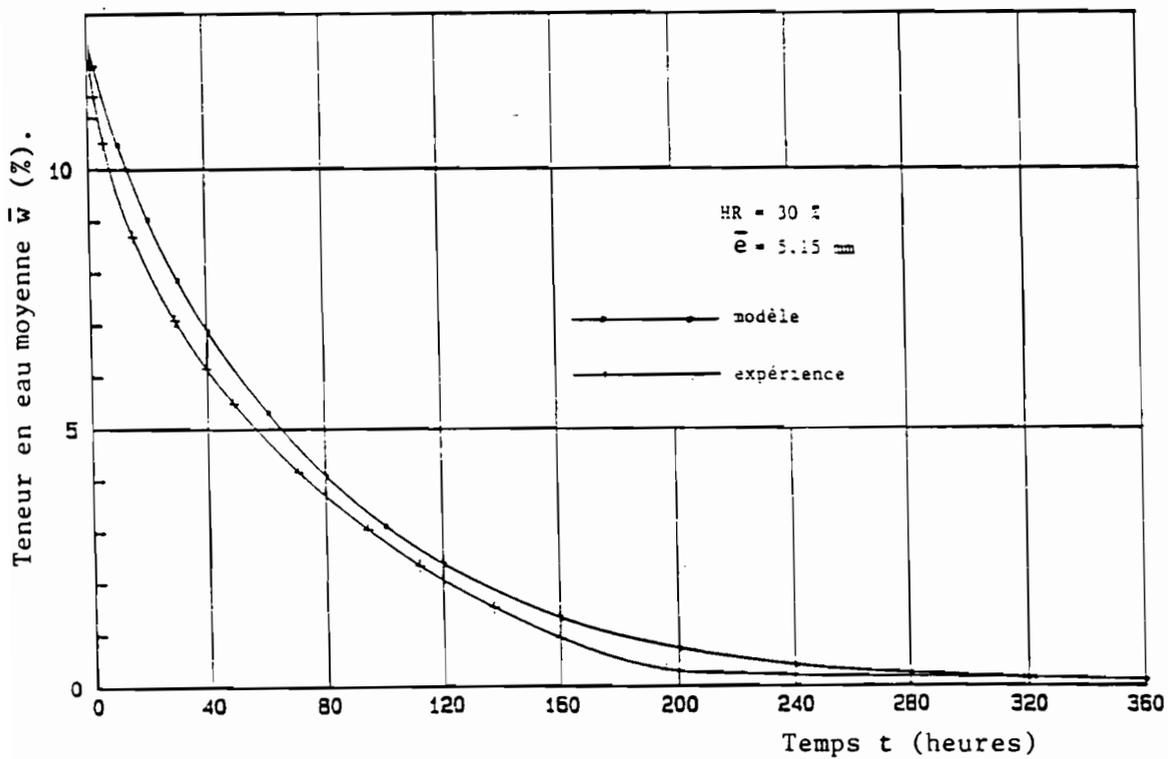


FIGURE 65-4: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°4.

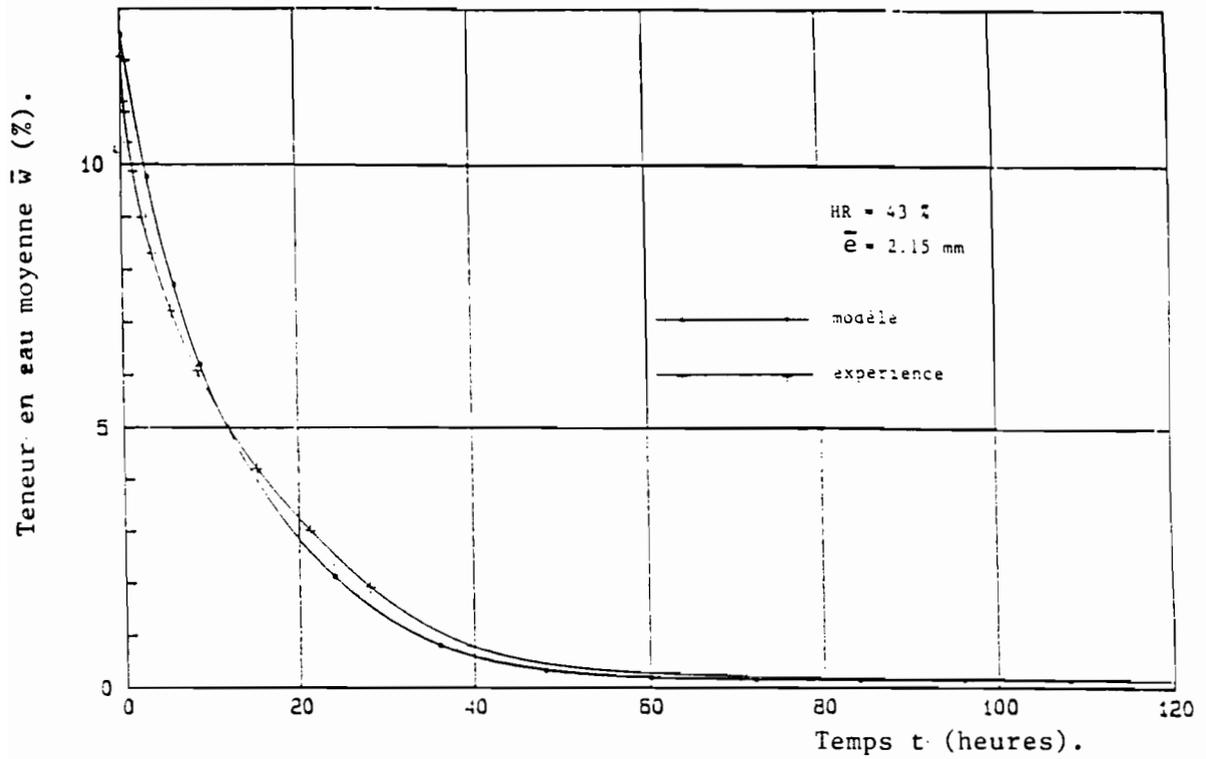


FIGURE 65-5: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°5.

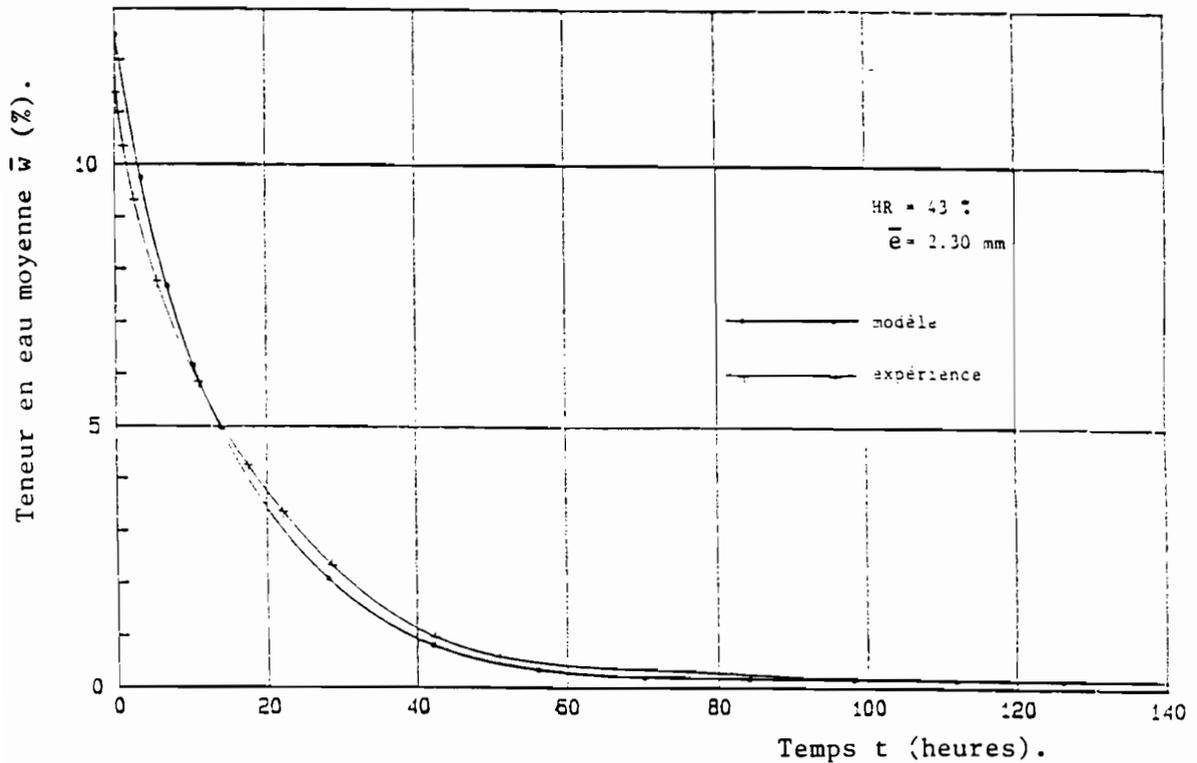


FIGURE 65-6: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°6.

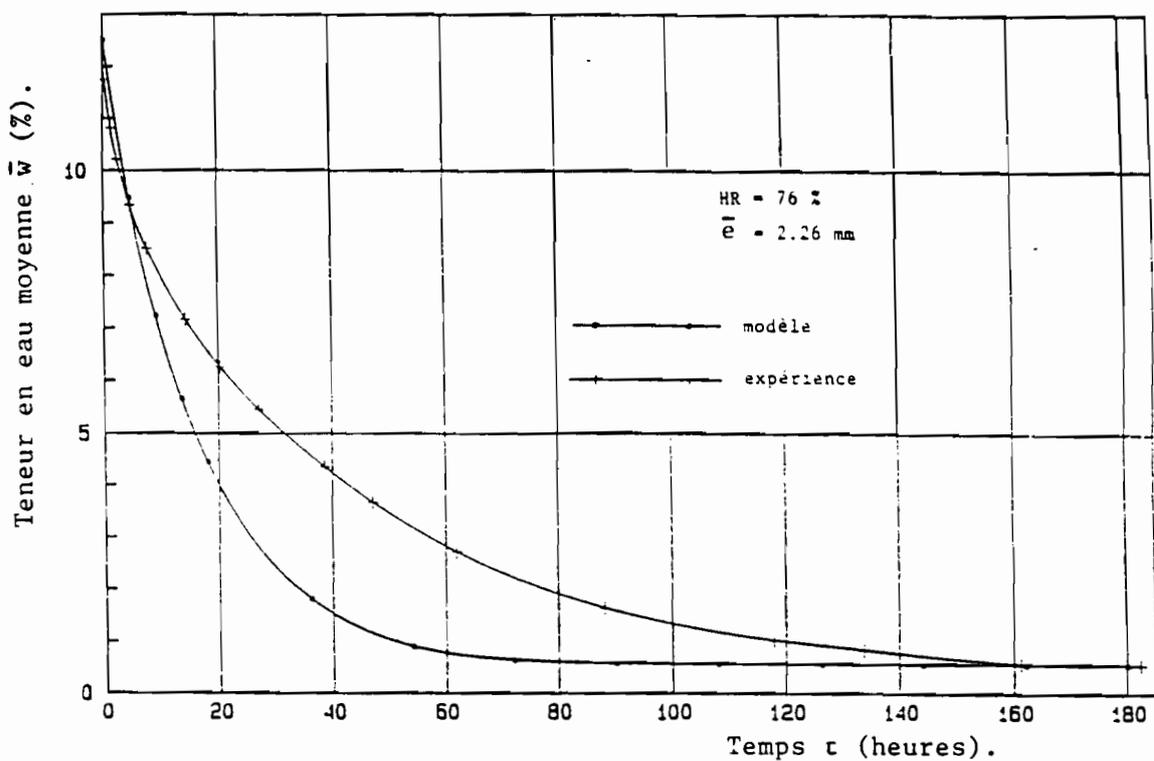


FIGURE 65-7: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°7.

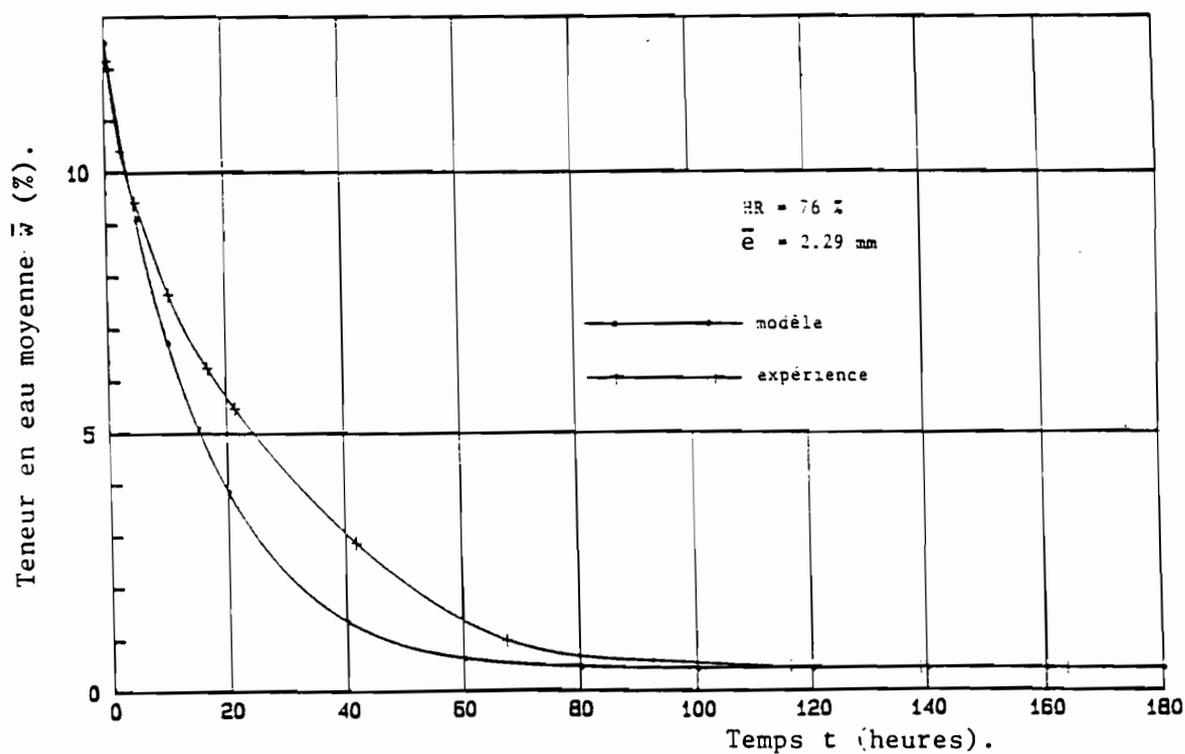


FIGURE 65-8: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°8.

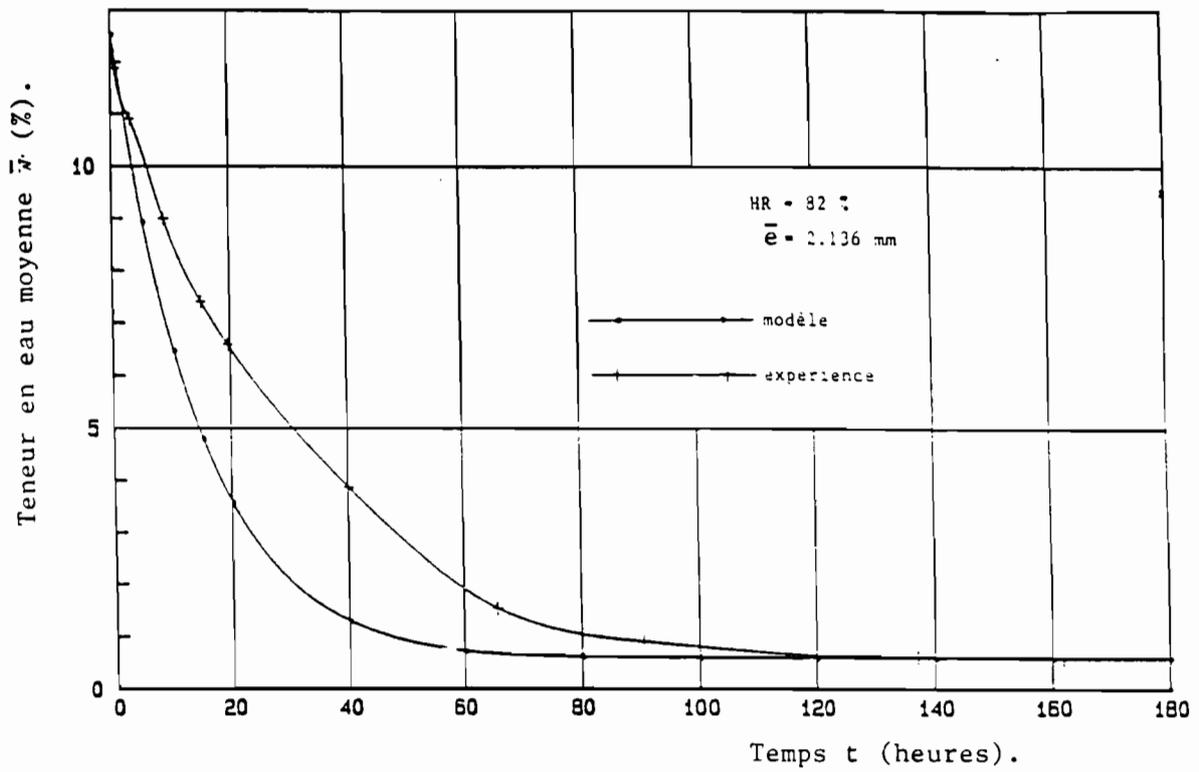


FIGURE 65-9: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique- Expérience N°9.

condition de teneur en eau à la surface de la feuille dans le modèle théorique. En effet, pour que les transferts de vapeur d'eau se développent dans l'atmosphère, il doit exister une différence entre les humidités relatives de l'air à la surface de la feuille et à la surface de la solution de sel. Le choix dans le modèle théorique d'une humidité relative à la surface égale à l'humidité fixée par la solution revient à adopter une valeur inférieure à la teneur en eau réelle. Pour cette raison, les cinétiques de séchage théorique à 76 % et 82 % sont situées au-dessous des cinétiques de séchage expérimentales (Figures 65-7, 65-8, 65-9).

Dans le cas des humidités relatives de 30 % et 43 %, la même erreur est certainement commise; cependant compte tenu de la pente très faible de l'isotherme de désorption pour ces valeurs (Fig. 25-3), une erreur sur l'évaluation de l'humidité relative de l'air à la surface se traduit par une faible erreur sur la teneur en eau de surface. Par contre au-dessus de 70 % une erreur sur l'humidité relative de l'air se traduit par une erreur importante dans l'évaluation de la teneur en eau de surface; on peut constater en effet, figure 25-3, que la pente de l'isotherme de désorption devient importante au-dessus de 70 %.

F. SYNTHÈSE DES RESULTATS DE LA PARTIE IV

Il est tout d'abord possible de tirer des enseignements directs des expériences de séchage:

- Pour les expériences à 30 % et 43 % et des épaisseurs voisines, l'observation des figures 65-1, 65-2, 65-5, 65-6, montre que les cinétiques de séchage sont peu influencées par l'humidité relative de l'air, seule l'épaisseur de la feuille (Figure 65-3, 65-4) a une influence marquée.

- Pour les expériences à 72 % et 82 % (Figures 65-7 à 65-9) l'humidité relative de l'air a une influence importante sur les cinétiques.

Les expériences à 30 % et 43 % se situent dans un domaine d'humidité relative ($HR > 70\%$) où l'isotherme de désorption (Fig. 25-3) présente une faible pente; les expériences à 72 % et 82 % se situent dans le domaine d'humidité ($HR > 70\%$) où la teneur en eau d'équilibre varie fortement avec l'humidité relative de l'air.

On conçoit, compte tenu de cette remarque, que dans la première plage, une variation de l'humidité relative modifie très peu la teneur en eau d'équilibre en surface de la feuille et donc la cinétique globale de séchage, alors que dans la deuxième plage, la variation de l'humidité relative de l'air ambiant se traduit par une variation importante de cette teneur en eau de surface. Sur le plan pratique, il apparaît inutile de dépenser de l'énergie pour abaisser l'humidité relative de l'air asséchant en-dessous de 70% dans l'espoir de réduire le temps de séchage. Par contre, il faudra veiller à ne pas dépasser une humidité relative de 70% pour ne pas voir s'accroître exagérément le temps de séchage. Une humidité relative de l'ordre de 50% à 60 % apparaît à la suite de l'étude expérimentale comme une bonne condition de séchage.

La confrontation expérience-théorie permet de conclure que les cinétiques globales fournies par le modèle mathématique local simplifié de séchage de feuille de caoutchouc naturel s'avèrent satisfaisantes dans la première plage d'humidité relative décrite ci-dessus, quelle que soit l'épaisseur de la feuille. Par contre, au-delà de 70% d'humidité relative de l'air asséchant, le modèle s'avère être inadapté.

CONCLUSION GENERALE

BILAN DE L'ETUDE

1. STRUCTURE INTERNE ET PROPRIETES D'EQUILIBRE

Les observations au microscope électronique ont permis de mettre en évidence **la structure interne** du caoutchouc naturel à l'état hydraté; elle est constituée par un **assemblage de globules de caoutchouc** liés entre eux. Malgré les opérations de coagulation, laminage et séchage, il semble que les globules conservent leur forme et leurs dimensions originelles. La nature de la liaison entre les globules reste à préciser. Il a été montré que le caoutchouc naturel est **un milieu diphasique**, l'espace entre globules étant entièrement occupé par le sérum. **L'hygroscopicité** du caoutchouc naturel ne se fait sentir que pour des teneurs en eau **inférieures à 1 à 2 %**; l'eau interglobulaire peut être considérée comme de l'eau libre au-dessus de cette teneur en eau. On note une variation importante de la pente de l'isotherme de désorption au voisinage d'une activité de l'eau de 0,7. Un phénomène de surfusion du sérum au premier point critique de séchage a été mis en évidence. Bien que l'apparition de la surfusion ne soit pas entièrement expliquée, ce phénomène pourrait être en relation avec la modification de la structure du caoutchouc naturel sur le plan structural et physicochimique, au passage du premier point critique.

2. MODELISATION MATHÉMATIQUE LOCALE DES TRANSFERTS LORS DU SÉCHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL

Sur le plan de la modélisation mathématique locale des transferts, l'adoption du **gradient de potentiel chimique** comme force thermodynamique de transport, explicite les lois de transport de type FICK. Il a été montré que la loi utilisant la teneur en eau comme potentiel de transport se déduit d'une loi plus générale utilisant le potentiel chimique. Une relation entre les coefficients de transport intervenant dans les deux expressions de la loi de transport a été établie. Cette relation fait intervenir la pente de l'isotherme de désorption et par voie de conséquence la nature de la liaison de l'eau au sein du produit. Cependant, cette voie n'a pu être entièrement explorée dans le cas du caoutchouc naturel, l'aspect peu hygroscopique du matériau, n'ayant pas permis de déterminer de façon précise le potentiel chimique de l'eau au-dessus de 2 % de teneur en eau.

3. VALIDATION DE LA LOI DE TRANSPORT DE L'EAU ET MESURE DU COEFFICIENT DE TRANSPORT

Sur le plan expérimental, la méthodologie basée sur la congélation du produit pour figer l'eau dans le caoutchouc s'est révélée fructueuse. Il a été possible de mettre en évidence l'évolution des **profils de teneur en eau** et la progression de la **zone de "croûtage"** au cours du séchage de la feuille. L'exploitation des profils de teneur en eau a conduit à la **validation de la relation de linéarité** entre le flux d'eau et le gradient de teneur en eau. Il a été montré que le **coefficient de transport** passe par un minimum pour une teneur en eau correspondant au second point critique de séchage. La remontée du coefficient de transport aux faibles teneurs en eau pourrait être liée à la contraction de la structure qui engendrerait une force thermodynamique venant se superposer à l'action du gradient de teneur en eau.

4. SIMULATION DU SÉCHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LA PÉRIODE À VITESSE DÉCROISSANTE

La cinétique de séchage en période à vitesse décroissante est fortement dépendante de l'allure de l'isotherme de désorption. Pour une humidité de l'air extérieur, inférieure à 70 %, **la cinétique est peu influencée par l'humidité relative de l'air**. Au-dessus de cette valeur, la pente importante de l'isotherme se traduit par une forte sensibilité de la cinétique à l'humidité de l'air.

Le modèle mathématique qui résulte de l'ensemble de l'étude se révèle satisfaisant pour des humidités relatives de l'air inférieures à 70 % ; il ne rend pas parfaitement compte de la cinétique de séchage au-dessus de cette valeur. On notera cependant que le domaine de validité du modèle correspond à des conditions de séchage habituellement utilisées.

PERSPECTIVES

1. STRUCTURE INTERNE ET PROPRIETES D'EQUILIBRE

Pour progresser dans la **connaissance de la structure interne** du caoutchouc naturel il faudrait, en utilisant les techniques mises au point à l'occasion de ce travail, observer l'évolution de la structure interne le long d'une cinétique de séchage. Cette observation devrait donner accès à une description des modifications structurales du caoutchouc naturel, qui vraisemblablement sont en relation avec les points critiques de la cinétique de séchage. De façon complémentaire, un approfondissement de l'étude du phénomène de surfusion, avec des techniques plus quantitatives (microcalorimétrie par exemple), pourrait apporter des indications précieuses sur la cinétique de séchage.

2. MODELISATION MATHEMATIQUE LOCALE DES TRANSFERTS LORS DU SECHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL

L'analyse théorique devrait s'orienter vers un couplage entre les transferts internes et la contraction du squelette solide. L'approche thermodynamique développée dans ce mémoire devrait être prolongée par une **approche thermomécanique**. C'est dans ce cadre théorique que l'on pourra expliciter une loi de comportement du caoutchouc naturel rendant compte de l'interaction entre déformations et transferts. L'analyse théorique dans le sens qui vient d'être précisée, menée conjointement avec l'observation de l'évolution de la structure interne, pourrait déboucher sur une explication tant du phénomène de synérèse que du comportement du caoutchouc aux faibles teneurs en eau.

3. VALIDATION DE LA LOI DE TRANSPORT DE L'EAU ET MESURE DU COEFFICIENT DE TRANSPORT

Il est clair que la mesure de coefficients couplés hydro-mécaniques nécessitent de repenser complètement l'arsenal expérimental utilisé dans cette étude.

4. SIMULATION DU SECHAGE D'UNE FEUILLE DE CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LA PERIODE A VITESSE DECROISSANTE

En ce qui concerne la simulation de la cinétique de séchage, il conviendrait de s'orienter vers une modélisation prenant en compte la phase de séchage à vitesse constante, ce qui doit inévitablement passer par une **compréhension et une quantification** du phénomène de **synérèse**.

Toutes les connaissances acquises sur la structure et les mécanismes internes dans le cas des feuilles pourraient être reversées à l'étude du séchage du caoutchouc naturel sous forme de **granulés**. Cependant apparaît une difficulté supplémentaire, liée à l'aspect double porosité de l'amas de granulés. L'étude du séchage du caoutchouc naturel sous cette forme est une suite logique des travaux présentés dans ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1927-[1] LOWRY H.H., KOHMAN G.T., **Mechanism of the absorption of water by rubber**, J. Phys. Chem., 31, p.23.
- 1930-[1] VAN HARPEN, **Un exemple de la production scientifique et économique de caoutchouc de plantation fumé**, R.G.C., pp.103-107.
- 1931-[1] NEWMAN A.B., **The drying of porous solids**, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 27, p.33.
- 1932-[1] DAYNES H.A., **The measurement of water absorption by rubber**, Mac Millan London.
- 1937-[1] PIDDESSEN J.H., **The drying of rubber**, J.R.R.I.M., 7, pp.117-146.
- 1938-[1] DAYNES H.A., **Some practical aspects of the theory of diffusion of water through rubber**, Proceedings of the Rubber Technology Conference, pp.886-892.
- 1943-[1] THOMAS A., **La technique du séchage et de l'enfumage**, R.G.C., Vol. 20, N° 2, pp.23-28.
- 1952-[1] WOOD R.I., **Mooney viscosity changes in freshly prepared raw natural rubber**, J. Rubb. Res. Inst. Malaya, 14, 20.
- 1955-[1] PHILPOTT M.W., WALKER A.W., **Improvements in the drying of natural rubber coagulum**, British Patents Specification, 726, p.181.
- 1957-[1] Mc CALL D.W., **Diffusion in ethylene Polymers. I. Desorption kinetics for a thin slab**, J. Polymer Sci., 26, p.151.
- 1958-[1] **L'enlèvement de l'eau du coagulat dans la fabrication des feuilles de caoutchouc**, R.G.C., N° 37, p.74.
- [2] LE BRAS J., **Eléments de science et de technologie du caoutchouc**, SETCO, Paris, 3^{ème} ed., 435p.
- 1959-[1] GALE R.S., **A survey of factors involved in an experimental study of sheet rubber**, J.R.R.I.M., Vol. 16, Part 1, p.38-64.
- 1960-[1] GALE R.S., **An apparatus for the study of the drying rates of sheet rubber**, J.R.R.I.M., Vol. 16, Part 3, p.119-125.
- [2] GORLING P., *Betreide und. Mehl.*, 4, p.39.

- [3] TRUEDELL C., TOUPIN R., **The classical field theories**, Handbuch der Physik, Band III/1, Springer-Verlag, Berlin.
- 1961-[1] ANDREWS E.M., DICKENSON P.B., **Preliminary electron microscope observation on the ultrastructure of the latex vessel and its content in young tissues of Hevea Brasiliensis**, Proceed. Rubb. Res. Conf., pp.756-756.
- 1962-[1] GALE R.S., **Drying of sheet rubber in the falling rate period**, Transactions, 38, pp.91-103.
- 1963-[1] GYSS P.R., **Vers une nouvelle forme de présentation du caoutchouc naturel**, R.G.C., Vol 40, N° 2, pp.277-292.
- [2] COMSTOCK G.L., **Moisture diffusion coefficients in wood as calculated from adsorption, desorption, and steady state data**, Forest products Journal, March, pp.97-103.
- 1964-[1] SOUTHORN W.A., **Electron Microscopy of Partially Dried Sheet Rubber**, J.R.R.I.M., Vol. 18, Part 4, pp.151-154.
- [2] DICKENSON P.B., **The ultrastructure of the latex vessel of Hevea Brasiliensis**, In Proceed. NRPR, Jub. Conf., pp.52-66. L.M. MULLINS Editor, Mac Laren and Sons LTD London.
- 1965-[1] GUGGENHEIM A., **Thermodynamique**, Dunod, Paris.
- 1966-[1] DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A., EVERETT D.H., **Surface Tension and Adsorption**, Longmans, Green, London.
- 1967-[1] SETHU S., **Through circulation drying of particulate natural rubber I. Heveacrumb**, J.R.R.I.M., Vol. 20, Part 2, pp.65-79.
- 1969-[1] ARCHER B.L., AUDLEY B.G., McSWEENEY G.P., TAN CHEE HONG, **Studies and composition of latex serum and bottom fraction particles**, J.R.R.I.M., Vol. 21, pp.560-569.
- [2] DE GROOT S.R., MAZUR P., **Non-equilibrium thermodynamics**, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [3] RULKENS W.H. and THYSSEN H.A.C., **Numerical solution of diffusion equations with strongly variable diffusion coefficients**, Trans. Instn. Chem. Engrs., 47, T.292.
- 1970-[1] CRANK J., **The Mathematics of diffusion**, Oxford University Press, 348 p.
- 1971-[1] GLANSDORFF P., PRIGOGINE I., **Structure, stabilité et fluctuation**. Masson & Cie, Paris.
- 1973-[1] BUDIMAN S., **Water removal from natural rubber hydrogel**, Thesis Master of Science. Ohio State University, pp. 1-96.

- 1976-[1] QUINSON J., BRUN M., LALLEMAND A., EYRAUD C., **Aspects and possibilities of a new application of calorimetry: thermoporometry**, Proc. Eur. Symp. Therm. Anal. Ist., 1, pp.59-62.
- 1978-[1] GEHRMANN D., KAST W., **Drying of gels**. Proc of First Int. Symp. Drying Montreal Canada. Ed. A.S. Mujumdar, Published by Science Press Princeton, pp.239-246.
- [2] HOMSHAW L.G. and CHAUSSIDON J., **Pore size distribution in water saturated calcium montmorillonite using low temperature heat-flow scanning calorimetry**, 6 th Inter. Clay Conf. (Oxford) in Developments in Sedimentology. Mortland M.M. and Farmer V.C. Editors Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, pp.143-153.
- [3] BOUQUET R., CHIRIFE J., IGLESIAS H.A., J. of Food Technology, 13, p.319.
- 1980-[1] MULTON J.L., **L'état de liaison de l'eau dans les aliments**, Colloque sur les problèmes fondamentaux du séchage, Bordeaux.
- [2] HOMSHAW L.G., **L'eau et les solutés dans les milieux poreux: Etudes par microcalorimétrie à basse température de l'effet des surfaces et de la porosité**, Thèse de Docteur Ingénieur, Paris VII, pp.1-77.
- [3] SOUTHERN E., THOMAS A.G., **Diffusion of water in rubbers**. American Chemical Society, pp.375-386.
- 1981-[1] HEBANT C., **Ontogénie des laticifères du système primaire de l'Hévéa Brasiliensis: une étude ultra-structurale et cytochimique**, **Journal Canadien de Botanique**, 59, pp. 974-985.
- [2] CRAUSSE P., BACON G. et BORIES S., **Etude fondamentale des transferts couplés chaleur-masse en milieux poreux**. Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 24, N° 6, pp. 991-1004.
- [3] BENET J.C., **Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase**, Doctorat d'Etat, USTL Montpellier, pp.1-327.
- 1982-[1] LEVEQUE M., **Problèmes inhérents au séchage du caoutchouc naturel**, T.A.A., Séminaire Séchage de Montfavet, pp. 109-119.
- [2] BENET J.C. et JOUANNA P., **Non équilibre thermodynamique dans les milieux poreux non saturés avec changement de phase**, Int. J. Mass Transfer, Vol. 16, N° 11, pp. 1585-1595.
- [3] BIMBENET J.J., **Rappels sur les principes de physiques du séchage**. Séminaire de Séchage de Montfavet, pp. 7-24.
- 1983-[1] RIVASI J., **Contribution à l'étude des lois de séchage du caoutchouc sous la forme de granulés**. Document IRCA.
- [2] LINDLEY P.B., **Le calcul des éléments en caoutchouc naturel dans l'art de l'ingénieur**, Publié par La Malaysian Rubber Producers.

- [3] BIZOT H., JOWITT R., ESCHER F., HALLSTROM B., MEFFERT H.F.T., SPIESS W.E.L., VOS G., **Physical properties of food**, Applied Science Publishers, London/New York, 43.
- 1984-[1] MIGNARD E., **Contribution à l'étude des transferts en milieu poreux par la thermodynamique du non équilibre. Cas de la diffusion et de la dissolution des gaz dans les sols**, Thèse de Doctorat d'Ingénieur, USTL Montpellier, pp. 1-208.
- [2] SALES C., **Contribution à l'analyse des contraintes de séchage dans le bois**, Thèse de doctorat d'Ingénieur, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- 1985-[1] BENET J.C., MIGNARD E., **Sur l'hydrodynamique d'une solution idéale dans un milieu poreux non saturé. Analyse de la loi de DARCY et de la loi de FICK par la thermodynamique des processus irréversibles**, C.R. Acad. Sc; Paris, t. 301, sériell, N° 20.
- [2] AURIA R., **Séchage du caoutchouc naturel. Etude bibliographique**, Note interne LGC. USTL Montpellier, pp.1-30.
- [3] GOMEZ J.B. and SUBRAMANIA A., **Some Recent Electron Microscopic Studies of Hevea Latex Particles**, Proceedings of the International Rubber Conference, Kuala Lumpur, Malaisie, pp.510-554.
- [4] BAKSI A.S., LABUZA T.P., *Lebensm. Wiss. und Technol.*, 18, p.118.
- [5] SCHAR W., RUEGG M., *Lebensm. Wiss. und Technol.*, 18, p.225.
- 1986-[1] MOYNE C. et ROQUES M., **Réalités et perspectives du séchage**, Revue Générale de Thermique. N° 292, pp. 207-214.
- [2] COMPAGNON P., **Le Caoutchouc Naturel**, G.P. Maisonneuve & Larose, Paris. 595p.
- [3] STAMATOPOULOS A.A., **Contribution à l'étude expérimentale et théorique du séchage des pâtes alimentaires**, Thèse de Doctorat d'Etat, USTL Montpellier, pp. 1-232.
- [4] AURIA R., BENET J.C., **Experimental analysis of the different phases in the drying of natural rubber**, Fifth International Symposium on Drying, Boston-USA, pp. 803-806.
- [5] ANOUA M., **Reconnaissance de coefficients de transferts en milieux poreux: diffusion (bois) et conduction (sol)**, Thèse de Doctorat, USTL Montpellier, pp. 1-208.
- 1987-[1] COUSIN B., **Séchage du caoutchouc naturel sous forme de feuilles, Modèle mathématique, Etude expérimentale et essai de validation du modèle**, D.E.A. Génie Civil, UPS Toulouse, pp.1-61.

- [2] AURIA R., BENET J.C., COUSIN B., JOUANNA P., **Etude des mécanismes de transport de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel pendant la période diffusionnelle de séchage.** Séminaire GRECO 72: "Séchage et mécanismes de transport dans les milieux poreux non saturés", Bordeaux, FRANCE.
- [3] ANOUA M., AURIA R., BENET J.C., **Transport isotherme de l'eau dans les matériaux hétérogènes, Cas du bois et du caoutchouc naturel,** Congrès Français de Mécanique, Nantes, France.
- [4] ATTAL J. et SAUREL J.M., **Le Microscope Acoustique,** Le courrier du CNRS, pp. 28-31.
-

ANNEXES

ANNEXE I A

On présente dans cette annexe, la procédure de préparation du latex et des feuilles de caoutchouc naturel.

1. Détermination du DRC

Avant d'entreprendre une coagulation, il est nécessaire de connaître la quantité de caoutchouc sec contenu dans le latex (DRC). Pour sa détermination, on utilise la procédure explicitée dans la norme NF: T 42-004 présentée ci-après.

Trois essais ont été réalisés à partir du même latex et les différents DRC obtenus sont: 36,8 ‰, 37,2 ‰ et 36,9 ‰. La valeur moyenne du DRC est prise égale à 37 ‰ pour l'ensemble des expériences.

2. Coagulation

La coagulation du latex est effectuée par addition d'une solution d'acide acétique dilué à 5 ‰ dans l'eau. La dilution à un DRC fixé permet d'obtenir un coagulum de consistance constante, suffisamment ferme pour être manipulé et assez mou pour être laminé. Un DRC de 15 ‰ est pris comme valeur de référence; cette valeur correspond à celle utilisée dans l'industrie. Pour nos expériences, la quantité d'eau nécessaire à cette dilution est mélangée à l'acide acétique et la solution d'acide obtenue versée directement sur le latex non dilué. Le pH de coagulation final est fixé à 4,8.

Les quantités d'eau distillée et d'acide nécessaires sont données par les formules:

$$M'_e = \frac{M_1 (DRC_{ini} - DRC_{fin})}{DRC_{ini}}$$

avec: M'_e : masse de l'eau distillée

M_1 : masse du latex

DRC_{ini} : 37 ‰

DRC_{fin} : 15 ‰

et $V_a = 0,05 V_e$

avec: V_a : volume d'acide

V_e : volume d'eau distillée

Le latex est dosé dans une éprouvette graduée de 500 ml, et versé dans le bac de coagulation. L'eau est dosée également dans l'éprouvette et versée dans un erlenmayer de 2 litres. La quantité d'acide acétique nécessaire est mesurée grâce à une burette graduée de 50 cm³ et mélangée à l'eau de l'erlenmayer. Cette solution est versée progressivement sur le latex. La coagulation se produit alors. Une mesure au pHmètre permet de vérifier que le pH de coagulation est bien de 4,8.

NORME FRANCAISE ENREGISTREE	CAOUTCHOUC NATUREL DETERMINATION DE LA TENEUR EN CAOUTCHOUC SEC DU LATEX	NF T 42-004 Mars 1974
<p><u>AVANT-PROPOS</u></p> <p>La présente norme est en large concordance technique avec la norme internationale ISO 126-1972.</p> <p>1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION</p> <p>La présente norme a pour objet de fixer une méthode pour la détermination de la teneur en caoutchouc sec du latex naturel obtenu par un procédé quelconque de concentration et contenant des agents de conservation.</p> <p>La méthode ne convient pas nécessairement pour les latex d'origine naturelle autres que l'Hevea brésilien, ou pour les mélanges de latex, les latex vulcanisés, ou les dispersions artificielles de caoutchouc; elle n'est pas applicable au latex d'élastomères de synthèse.</p> <p>2. APPAREILLAGE</p> <p>2.1 Balance précise à 1 mg. 2.2 Capsule d'environ 100 mm de diamètre et 50 mm de profondeur en porcelaine, silice, acier inoxydable, etc ..., et un verre de montre de 120 mm de diamètre. 2.3 Bain -marie. 2.4 Moyen d'essorage tel que petit rouleau à photographies ou bouchon de verre d'environ 45 mm de diamètre. 2.5 Etuve pouvant maintenir une température de 70 °C ± 2 °C. 2.6 Dessiccateur. 2.7 Glace plane d'au moins 150 mm de côté.</p> <p>3. REACTIFS</p> <p>Lorsque l'emploi d'eau est spécifié, utiliser de l'eau distillée, ou de l'eau de pureté équivalente.</p> <p>3.1 Acide acétique. Solution à 2 % de qualité + < réactif pour analyse >. 3.2 Ethanol à 95 % (V/V). 3.3 Papier tournesol.</p>		
Enregistrée par décision du 18-3-4	La présente norme remplace la norme de même indice homologuée le 31 décembre 1941.	

Détermination of dry rubber content in natural rubber latex

3. Maturation

Au cours de la coagulation, les particules de caoutchouc se prennent en masse, et une grande partie du sérum est libéré. La maturation correspond au temps nécessaire pour que la totalité des particules de caoutchouc soient agglomérées. On obtient alors un coagulum consistant séparé en grande partie de son sérum. La durée de la maturation est fixée pour l'ensemble des expériences à 18 heures. On doit préciser que la présence d'ammoniaque dans le latex a pour effet d'augmenter la vitesse de coagulation. Il semblerait qu'une maturation d'une durée de 3 ou 4 heures aurait été suffisante.

4. Laminage

Cette opération est réalisée à l'aide d'un laminoir à cylindres lisses (Fig. I A1). On rappelle que l'intensité du laminage est mesurée à l'aide du paramètre MR défini comme étant le rapport de l'écartement des rouleaux du laminoir à l'épaisseur moyenne du coagulum avant laminage. Sauf précision de notre part, le MR final sera fixé à 0,15 pour l'ensemble des expériences. Les coagulums sont laminés progressivement en trois passes:

- 1^{ère} passe: MR = 0,4;
- 2^{ème} passe: MR = 0,27;
- 3^{ème} passe: MR = 0,15.

Pour chaque passe, un aller et retour de la feuille entre les rouleaux a été effectué. L'écartement entre les rouleaux est réglé grâce à un jeu de cales calibrées. Après laminage, les feuilles sont rincées à l'eau déminéralisée.

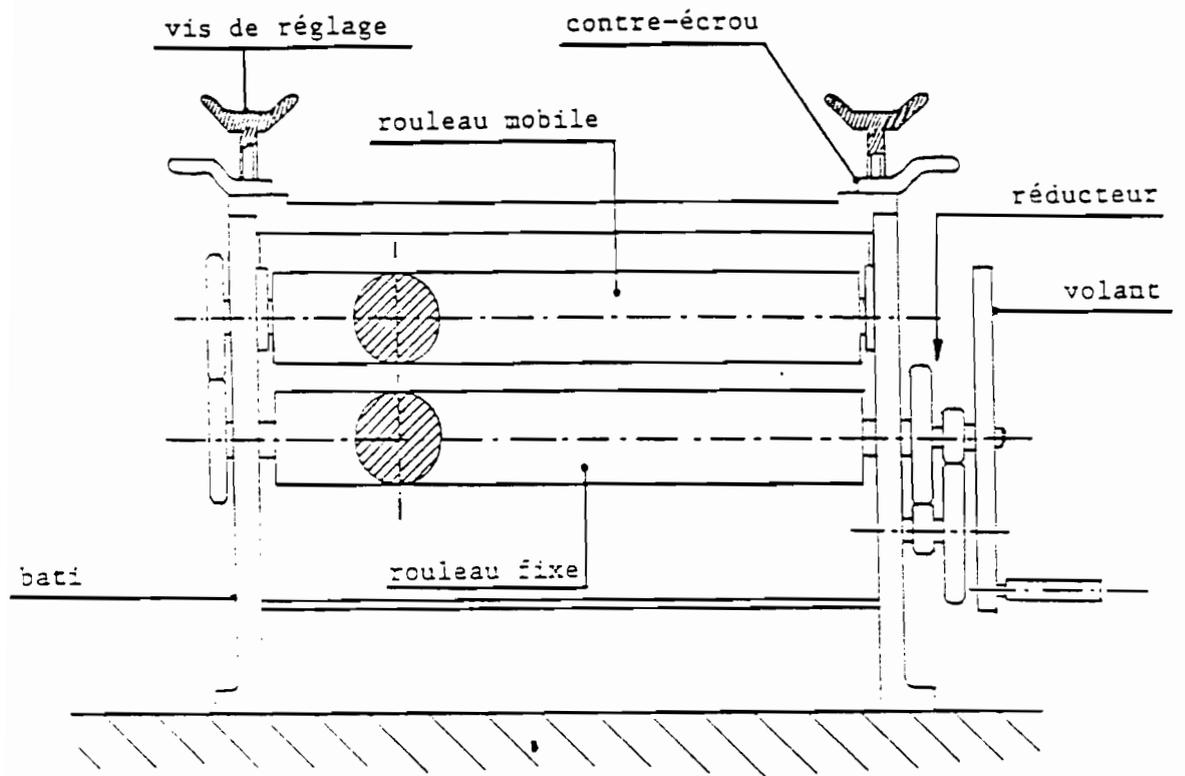


FIGURE IA1: Schéma du laminoir. D'après COUSIN B. (1987,1,p.20)

ANNEXE I B

Divers systèmes physiques ou chimiques permettent de maintenir constante la pression partielle de vapeur d'eau, donc l'humidité relative des enceintes fermées. Nous avons utilisé des solutions d'acide sulfurique diluées. Cette méthode présente trois avantages principaux:

- Les valeurs des pressions de vapeur d'équilibre sont connues avec précision en fonction de la concentration;
- les solutions sont homogènes;
- il est possible d'obtenir une gamme continue d'humidité relative de l'air par un ajustement de la concentration de la solution.

Le tableau ci-après donne à diverses températures la relation entre la concentration de la solution et l'humidité relative de l'air au-dessus de la solution. Les caractéristiques de la solution sont obtenues par mesure de la densité à 20 °C. La figure IB 1 donne la variation de a_w ou HR à 20 °C et à 60 °C en fonction de la densité de la solution à 20 °C.

Cependant, compte tenu des dangers que présente la manipulation d'acide sulfurique en grande quantité, cette méthode n'a été utilisée que pour une partie de nos expériences. Pour les autres expériences une seconde méthode utilisant des solutions salines saturées est employée.

Densité d 20 °C	γ v/v	Température de la solution et de l'air (°C)											
		0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
1.0661	10	95.65	95.56	94.67	94.29	94.27	95.62	95.67	95.73	95.42	94.90	94.72	94.74
1.1394	20	87.79	87.41	87.02	87.56	87.36	87.85	88.86	89.03	88.58	88.43	89.01	89.21
1.1783	25	81.24	81.01	81.55	81.66	81.70	82.42	82.91	83.01	83.44	83.08	83.12	83.82
1.2185	30	74.91	75.04	75.28	74.93	74.79	75.37	77.07	77.65	77.02	76.88	76.84	77.63
1.2599	35	66.83	67.65	67.29	66.51	66.62	67.42	68.10	68.28	68.04	68.71	70.18	71.05
1.3028	40	55.69	56.68	56.74	56.83	56.56	57.48	58.26	58.44	59.05	59.42	60.67	62.37
1.3476	45	45.21	45.50	46.19	45.88	46.19	47.00	48.32	48.87	49.64	50.41	51.54	53.29
1.3951	50	33.85	34.64	35.36	35.57	35.51	36.69	38.05	38.83	39.58	40.27	41.27	42.89
1.4453	55	23.59	24.54	25.26	25.89	26.05	26.75	28.11	28.79	29.78	30.41	31.78	33.28
1.4983	60	14.98	15.85	16.37	16.71	17.00	17.80	18.92	19.61	20.54	21.21	22.25	23.42
1.5533	65	8.23	8.69	9.18	9.43	9.71	10.23	11.03	12.45	12.41	13.24	14.18	15.00
1.6105	70	3.36	3.71	4.12	4.34	4.52	4.97	5.59	6.11	6.68	7.32	8.08	8.82
1.6692	75	1.20	1.39	1.67	1.72	1.82	2.08	2.38	2.66	3.00	3.38	3.80	4.21
1.7272	80	0.31	0.39	0.48	0.52	0.58	0.89	0.83	0.98	1.15	1.34	1.58	1.83
1.7732	85	0.09	0.12	0.15	0.16	0.18	0.23	0.28	0.28	0.41	0.50	0.80	0.71
1.8091	90		0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10	0.13	0.18	0.20
1.8337	95						0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03

TABLEAU IA1: Valeurs de l'humidité relative de solution d'acide sulfurique en fonction de la concentration: (% volume/volume) et de la température. (La mesure de la densité (d) à 20 °C permet de contrôler la concentration). Ces valeurs sont calculées à partir des tables de pression de vapeur de PERRY (1941), ouvrage que l'on pourra consulter pour calculer les valeurs ne figurant pas dans ce tableau.

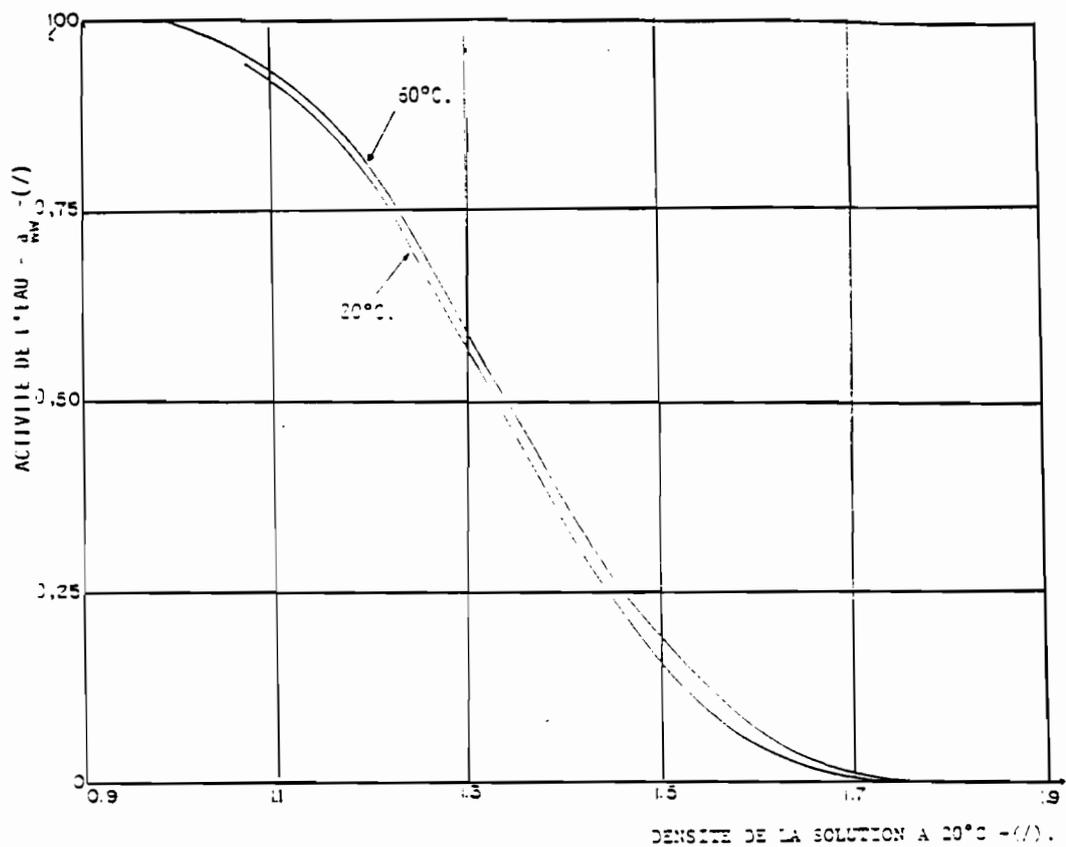


FIGURE IB1: Variation de l'activité de l'eau en fonction de la densité de la solution de H_2SO_4 à $20^\circ C$ et $60^\circ C$. D'après ANOUA M. (1986,5)

ANNEXE II.A

PASSAGE DE LA RELATION (33-7) A LA RELATION (33-8)

$$\left(\rho \dot{v}^k\right) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} \cdot v^m \quad (\text{A1}) \quad (33-7)$$

$$\left(\rho \dot{v}^k\right) = \dot{\rho} v^k + \rho \dot{v}^k = \rho \dot{v}^k + \rho \gamma^k \quad (\text{A2})$$

On applique (33-4) à la quantité ρ , ce qui donne, en multipliant par v^k :

$$\dot{\rho} v^k = v^k \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho + \rho_{,m} v^m\right)$$

D'après (33-2) $v^k \cdot \frac{\partial}{\partial t} \rho = v^k \cdot (-\rho v^k)_{,m}$ d'où :

$$\dot{\rho} v^k = v^k \cdot (-(\rho v^m)_{,m} + \rho_{,m} v^m) \quad (\text{A3})$$

D'où en reportant dans (A1) et (A2), il vient :

$$\rho \dot{\gamma}^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} \cdot v^m + (\rho v^m)_{,m} \cdot v^k - \rho_{,m} v^k v^m$$

$$\rho \dot{\gamma}^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + \rho_{,m} v^k v^m + \rho \cdot v^k_{,m} \cdot v^m + (\rho v^m)_{,m} \cdot v^k - \rho_{,m} v^k v^m$$

D'où en définitive :

$$\rho \dot{\gamma}^k - \rho \dot{v}^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + (\rho v^k v^m)_{,m} \quad (\text{A4}) \quad (33-8)$$

ANNEXE II.B

PASSAGE DE LA RELATION (33-10) A LA RELATION (33-11)

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{,m} v_{\alpha i}^k \quad (\text{B1}) \quad (33-10)$$

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)' = (\rho_{\alpha i})' \cdot v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i}$$

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)' = (\rho_{\alpha i})' + \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k \quad (\text{B2})$$

On applique la relation (33-5) à la quantité $(\rho_{\alpha i})_{\alpha i}$:

$$(\rho_{\alpha i})'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} + \rho_{\alpha i, m} v_{\alpha i}^m$$

(B1) et (B2) donnent :

$$\rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k + \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} \right) \cdot v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i, m} v_{\alpha i}^k v_{\alpha m}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{,m} v_{\alpha i}^m \quad (\text{B3})$$

Compte tenu de (32-1) et en développant le dernier terme, (B3) devient :

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^m)'_{,m} \cdot v_{\alpha i}^k - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \\ &- \rho_{\alpha i, m} v_{\alpha i}^m v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i, m} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m + \rho_{\alpha i} v_{\alpha i, m}^k v_{\alpha i}^m \quad (\text{B4}) \end{aligned}$$

D'où en définitive :

$$\rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)'_{,m} - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (\text{B5}) \quad (33-11)$$

ANNEXE II.C

PASSAGE DE LA RELATION (33-15) A LA RELATION (33-17)

$$A = \sum_{\alpha i} \sum \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m - \rho v^k v^m \quad (33-15)$$

Compte tenu de (31-7), il vient :

$$A = \sum_{\alpha i} \sum (J_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i} v^k) \cdot \left[\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} + v^m \right] - \rho v^k v^m$$

$$A = \sum_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k J_{\alpha i}^m}{\rho_{\alpha i}} + 2v^k \sum_{\alpha i} J_{\alpha i}^m + v^k v^m \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i} + \rho v^k v^m$$

$$\sum_{\alpha i} J_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - v^k \cdot \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i} = 0$$

Compte tenu de (31-1), il vient :

$$A = \sum_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k J_{\alpha i}^m}{\rho_{\alpha i}} \quad (33-17)$$

LISTE DES ILLUSTRATIONS

- Photo 1-1 :	Saignée au couteau sur l'hévéa	23
- Photo 1-2 :	Particules de caoutchouc dans le latex.....	24
- Photo 1-3 :	Particules de caoutchouc dans le latex. Mise en évidence des "membranes" phospholipoprotéiques entourant les particules.....	24
- Photo 1-4 :	Membranes dissociées de leurs particules de caoutchouc.....	25
- Tableau 1-1 :	Les constituants non caoutchouc du latex d'hevea brasiliensis....	27
- Tableau 1-2 :	Représentation schématique des opérations d'usinage conduisant aux divers types de caoutchouc commerciaux.....	28
- Figure 2-1 :	Schéma de préparation des feuilles fumées (RSS).....	29
- Figure 2-2 :	Préparation des granulés de caoutchouc.....	30
- Figure 2-3 :	Influence de pH sur la coagulation du latex. Zones de stabilité du latex suivant la valeur du pH.....	31
- Figure 4-1 :	Différentes périodes de séchage d'une feuille de caoutchouc naturel.....	36
- Figure 4-2 :	Variation de la différence de température $T_a - T_f$ en fonction du temps de séchage.....	38
- figure 4-3 :	Perte d'eau par synérèse de feuilles de caoutchouc naturel.....	38
- Figure 4-4 :	Différentes phases de séchage durant la période à vitesse décroissante.....	39
- Figure 4-5 :	Différentes phases de séchage durant la période à vitesse décroissante.....	39
- Figure 4-6 :	Influence de l'épaisseur des feuilles sur le temps de séchage, pour passer de $w = 15 \%$ à $w = 0,7 \%$, à température et degré hygrométrique de l'air fixé.....	41
- Figure 4-7 :	Influence de l'inverse de la température de l'air sur le temps de séchage pour différentes valeurs de l'humidité relative de l'air.....	43

- Figure 5-1	: Coupe de la feuille de caoutchouc dans le sens de l'épaisseur.....	45
- Photo 5-2	: Observation par microscopie électronique de la structure interne d'une feuille de caoutchouc naturel hydraté.....	45
- Figure 5-3	: Isotherme de désorption du caoutchouc naturel.....	47
- Figure 7-1	: Variation de E en fonction du temps de séchage.....	49
- Figure 7-2	: Variation de E en fonction du temps de séchage pour différents intervalles de concentration en humidité.....	51
- Figure 7-3	: Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en humidité de la feuille.....	51
- Figure 13-1	: Principe de base du microscope acoustique.....	58
- Photo 13-1	: Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté obtenue par microscopie acoustique.....	59
- Photo 13-2	: Image de la surface du caoutchouc naturel deshydraté.....	62
- Photo 13-3	: Image de la surface du caoutchouc naturel deshydraté.....	62
- Photo 13-4	: Image de la surface du caoutchouc naturel deshydraté Observation d'un pore.....	63
- Photo 13-5	: Image de la surface du caoutchouc naturel deshydraté. Observation de fissures.....	63
- Photo 13-6	: Image d'un "nodule" à la surface du caoutchouc naturel deshydraté.....	63
- photo 13-7	: Image de globules de caoutchouc. Observation réalisée dans une fracture d'un échantillon de caoutchouc naturel deshydraté.....	63
- Photo 13-8	: Image de globules de caoutchouc. Observation réalisée dans une fracture d'un échantillon de caoutchouc naturel deshydraté.....	65
- photo 13-9	: Image de globules de caoutchouc. Observation réalisée dans une fracture d'un échantillon de caoutchouc naturel deshydraté.....	65
- Figure 13-2	: Opérations fondamentales de la technique de cryodécoupage.....	67

- Figure 13-3	: Diverses étapes de mise en oeuvre de la technique de cryodécapage. Cas d'une cellule.....	68
- Photo 13-10	: Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté....	69
- Photo 13-11	: Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté... 69	
- Photo 13-12	: Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté... 70	
- Photo 13-13	: Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté... 70	
- Photo 13-14	: Image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté... 71	
- Figure 21-1	: Schéma du dispositif expérimental.....	74
- Photo 21-1	: Présentation du dispositif expérimental.....	75
- Figure 22-1	: Variation de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc naturel en fonction de la teneur en eau moyenne de l'échantillon.....	78
- Figure 25-1	: Dispositif de séchage pour les faibles humidités relatives de l'air.....	78
- Figure 25-2	: Dispositif de séchage pour les fortes humidités relatives de l'air.....	81
- Tableau 25-1	: Différents sels utilisés.....	82
- Tableau 25-2	: Teneur en eau d'équilibre pour différentes épaisseurs et humidités relatives de l'air.....	83
- Figure 25-3	: Isotherme de désorption du caoutchouc naturel.....	84
- Figure 28-1	: Schéma du dispositif expérimental.....	88
- Figure 29-1	: Cinétique de séchage d'un échantillon de caoutchouc naturel.....	91
- Figure 29-2	: Variation de la température de refroidissement T' en fonction du temps.....	92
- Figure 29-3	: Variation de la température de refroidissement T' en fonction du temps.....	93
- Figure 29-4	: Variation de la température de refroidissement T' en fonction du temps.....	94
- Figure 29-5	: Vitesse de séchage et variation de la température T_f en fonction de la teneur en eau moyenne de l'échantillon.....	95

- Photo 44-1	: Dispositifs de prélèvement et de moulage des échantillons de caoutchouc naturel.....	125
- Photo 44-2	: Système de découpe.....	125
- Figure 44-1	: Schéma du dispositif de découpe d'un échantillon de caoutchouc naturel. Détermination du profil de teneur en eau.....	127
- Figure 44-2	: Position des thermocouples dans l'échantillon.....	127
- Figure 46-1	: Evolution de la teneur en eau moyenne des échantillons de caoutchouc naturel en fonction du temps de séchage.....	129
- Figure 46-2	: Evolution du profil de température au cours du séchage suivant la demi-épaisseur de l'échantillon.....	131
- Figure 46-3	: Comparaison de la teneur en eau avant et après découpe sous congélation des échantillons de caoutchouc naturel.....	132
- Figure 46-4	: Influence de la congélation sur les profils de teneur en eau..	133
- Figure 46-5	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 0$ h.....	135
- Figure 46-6	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 18$ h.....	135
- Figure 46-7	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 42$ h.....	132
- Figure 46-8	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 74$ h.....	136
- Figure 46-9	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 144$ h.....	136
- Figure 46-10	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 169$ h.....	136
- Figure 46-11	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 258$ h.....	137
- Figure 46-12	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 430$ h.....	137
- Figure 46-13	: Profil de teneur en eau à l'instant $t= 795$ h.....	137
- Figure 46-14	: Evolution du profil de teneur en eau au cours du séchage sur la demi-épaisseur de la feuille.....	138
- Photo 46-1	: Mise en évidence d'une zone de croûtage à la surface de l'échantillon.....	139
- Figure 46-15	: Evolution du profil de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc naturel au cours du séchage sur la demi-épaisseur de la feuille.....	140

- Figure 47-1	: Variation de la force thermodynamique en fonction du pour diverses abscisses.....	142
- Figure 47-2	: Variation de la teneur en eau en fonction du temps pour diverses abscisses.....	143
- Figure 47-3	: Variation de la densité de flux en fonction du temps pour diverses abscisses.....	145
- Figure 48-1	: Variation de la densité de flux en fonction de la force thermodynamique pour différentes teneurs en eau.....	147
- figure 48-2	: Variation de la densité de flux en fonction de la force thermodynamique pour différentes teneurs en eau.....	147
- Figure 48-3	: Variation de la densité de flux en fonction de la force thermodynamique pour différentes teneurs en eau.....	148
- Figure 49-1	: Variation du coefficient de transport de l'eau D1 en fonction de la teneur en eau.....	149
- Figure 50-1	: Variation de E en fonction de $(\pi^2/4e^2) \cdot t$	152
- Figure 51-1	: Comparaison des coefficients de diffusion Df obtenus par différentes méthodes.....	152
- Figure 64-1	: Comparaison entre les profils de teneur en eau expérimentaux et théoriques.....	158
- Figure 65-1	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 1.....	162
- Figure 65-2	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 2.....	162
- Figure 65-3	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 3.....	163
- Figure 65-4	: Comparaison des cinétique de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 4.....	163
- Figure 65-5	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 5.....	164
- Figure 65-6	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 6.....	164

- Figure 65-7	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 7.....	165
- Figure 65-8	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 8.....	165
- Figure 65-9	: Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique - Expérience n° 9.....	166
- Figure IA1	: Schéma du laminoir.....	180
- Tableau IA1	: Valeur de l'humidité relative de solution d'acide sulfurique en fonction de la concentration (% volume/volume) et de la température.....	182
- Tableau IB1	: Variation de l'activité de l'eau en fonction de la densité de la solution de H ₂ SO ₄ à 20°C et 60°C.....	183

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU CAOUTCHOUC NATUREL: STRUCTURE INTERNE ET TRANSFERT D'HUMIDITE LORS DU SECHAGE

Thèse présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc , MONTPELLIER 2,
pour l'obtention du Doctorat, mention Sciences,
spécialité Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil.

N° d'ordre:

N° CSU: 25

RESUME:

L'étude du séchage du caoutchouc naturel est abordée sur les quatre points suivants:

- * Structure interne et propriétés d'équilibre,
- * Modélisation mathématique locale des transferts lors du séchage du caoutchouc naturel,
- * Validation de la loi de transport de l'eau et mesure du coefficient de transport,
- * Simulation du séchage d'une feuille de caoutchouc naturel pendant la période à vitesse décroissante.

Dans la **partie I**, la structure interne du caoutchouc naturel est mise en évidence par des observations au microscope à balayage en utilisant une technique de cryofracture. Il est montré que le caoutchouc naturel est un matériau diphasique. La contraction volumique de la phase solide au cours du séchage est étudiée.

Dans la **partie II**, un modèle mathématique local de séchage du caoutchouc naturel est proposé.

Dans la **partie III**, une méthodologie expérimentale est développée afin de valider la relation phénoménologique de transport de l'eau adoptée et de mesurer le coefficient de transport.

Dans la **partie IV**, la simulation numérique du séchage de feuilles de caoutchouc naturel, pendant la période à vitesse décroissante, est proposée et comparée à l'expérience.

MOTS-CLES: - Caoutchouc naturel - Séchage - Structure interne - Cryofracture - Modélisation mathématique - Transport de l'eau - Coefficient de transport - Simulation numérique - Cinétique -

Date et lieu de la soutenance: le 6 Juillet 1988, à l'USTL Montpellier

Jury

M.M

O. MAISONNEUVE
J.C BENET
J.J BIMBENET
P. HINZELIN
J.L JACOB
M. RAIMBAULT

Président

Examineurs

Directeurs de recherche: M. BENET J.C et M. JOUANNA P.

Thèse préparée au Laboratoire de Génie Civil, Université des Sciences et Techniques du
Languedoc, place E. Bataillon, 34060 MONTPELLIER Cedex.