



Institut de Recherches sur le Caoutchouc

*Département du Centre de Coopération Internationale
en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD)*

Avenue du Val de Montferrand - BP 5035 - 34032 Montpellier cedex (France)

Tél. 67 61 58 00 - Télex 480762 F

Fonds Documentaire IRD



010025224

Fonds Documentaire IRD

Cote B*25224 Ex: 001



2306.89

SECHAGE DU CAOUTCHOUC NATUREL EN FEUILLES

Auria, R.; Benet, J.C.; Cousin, B.; Sainte-Beuve, J.

AVRIL 1989

122/89

RECU LE 05/06/89

Fonds Documentaire IRD

Cote B* 25224 Ex: unique

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

2. The second part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

Séchage du caoutchouc naturel en feuilles

R. Auria*, J.C. Benet**, B. Cousin**, J. Sainte-Beuve***

Le caoutchouc naturel est de nos jours un matériau utilisé dans la fabrication de nombreux produits manufacturés de grande consommation. Ses propriétés d'élasticité, de résistance à l'usure, de faible échauffement interne et d'excellent pouvoir collant, 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 mécanique (courroies, joints d'étanchéité), la chirurgie (gants, préservatifs...). En 1987, la production mondiale était de 4,7 millions de tonnes, on estime la demande pour l'an 2000 à 6 millions de tonnes. La quasi totalité de la production (94 %) est assurée par les pays d'Extrême-Orient, le reste vient d'Afrique de l'Ouest (5 %) et d'Amérique du Sud (1 %).

Avant son utilisation industrielle par les manufacturiers, le caoutchouc naturel doit subir des transformations chimiques, mécaniques et thermiques

qui influencent à des degrés divers la qualité du produit fini. L'« usinage » après récolte englobant une série d'opérations : coagulation, laminage ou granulation, séchage et pressage, fait partie de ces traitements intermédiaires, coûteux en énergie.

Parmi ces opérations, le séchage à lui seul absorbe plus de 90 % de l'énergie totale demandée, soit une consommation annuelle, pour 1987, de un million de tonnes-équivalent-pétrole. Cette importante dépense d'énergie s'explique par les normes sévères imposées (la teneur en eau finale du produit après séchage ne doit pas dépasser en moyenne 0,5 %) et par la structure particulière du caoutchouc (sa faible perméabilité n'autorisant qu'un processus lent de diffusion de l'humidité de l'intérieur du matériau vers sa surface). La présence dans un lot de caoutchouc de parties imparfaitement séchées (virgins) rend celui-ci inutilisable par les manufacturiers : le rejet du lot ou son retraitement contribue 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.

Les études sur le séchage des feuilles de caoutchouc naturel sont rares. Les premiers travaux (2) situent les diffé-

rentes périodes de séchage : une période de séchage à vitesse constante, pour une teneur en eau moyenne w supérieure à $\bar{w}_{c1} - c_1$ étant appelée premier point critique - une période de séchage à vitesse décroissante pour une valeur de w inférieure à w_{c1} . Cette période est elle-même constituée de deux phases : la première dite « intermédiaire » ou encore « 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} .

Durant la première période de séchage, on admet que les mécanismes internes de transport de l'humidité à l'intérieur du produit sont suffisamment rapides pour maintenir la surface de la feuille saturée en sérum (2, 3). La vitesse de séchage dépend alors des paramètres aérothermiques de l'air asséchant. Les apports calorifiques vers le film d'eau situé en surface équilibrent l'énergie nécessaire à la vaporisation. Le séchage est isenthalpique et la température de la feuille est égale à la température du thermomètre humide (3, 4) : les transferts à l'interface, à travers la couche limite, gouvernent le processus de séchage. A notre connaissance, peu de résultats concernent les mécanismes internes de transport de l'eau durant cette période de séchage. Parmi ces mécanismes de

* ORSTOM (Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération), 213, rue La Fayette, 75480 Paris Cedex 10.

** Laboratoire de Génie Civil, Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Place Eugène Bataillon, 34032 Montpellier Cedex.

*** IRCA/CIRAD (Institut de Recherches sur le Caoutchouc), 42, rue Scheffer, 75116 Paris.

transport, on peut citer l'existence d'un phénomène de synérèse, décrit par la plupart des auteurs comme une exsudation du sérum contenu dans la feuille de caoutchouc sous l'action d'une contraction de la structure. Ce mécanisme de transport jouerait un rôle important pour maintenir saturée la surface de la feuille (3).

A la première période de séchage, succède une phase dite « intermédiaire » marquée par une décroissance rapide de la vitesse de séchage. Cette croissance est liée à la diminution de la fraction de la surface de la feuille entièrement saturée. L'ensemble des auteurs (2, 3, 4, 5) s'accorde pour situer la fin de cette phase à une teneur en eau critique moyenne \bar{w}_{c2} de 10 %.

En dessous de cette teneur en eau, la vitesse de séchage diminue lentement. Cette nouvelle phase dite « diffusionnelle » représente plus de 90 % du temps total de séchage. Les premières contributions concernant cette période ont permis d'établir expérimentalement une relation de proportionnalité entre le temps de séchage et le carré de l'épaisseur des feuilles (5). Cette relation qui correspond à une approche théorique de type Fick (2) à coefficient de diffusion constant laisse supposer que les transferts internes régulent les mécanismes de séchage et sont de type diffusif. Cependant, certains auteurs (4, 6) constatent que le coefficient de diffusion varie avec la teneur en eau.

Toutes les études citées précédemment abordent le problème du séchage du caoutchouc naturel par des approches globales basées sur l'analyse des cinétiques de séchage. Les formules empiriques proposées ont des domaines de validité restreints et la précision des résultats est limitée. Ces approches masquent les contributions des différents mécanismes internes de transport de l'humidité intervenant lors du séchage d'une feuille de caoutchouc. Elles ne rendent pas compte du « croûtage » qui apparaît à la surface de la feuille dès le début de la phase diffusionnelle de séchage : ce phénomène a une importance prépondérante sur le déroulement de la cinétique de séchage.

L'étude proposée a pour but d'étudier le séchage des feuilles de caoutchouc naturel pendant la période à vitesse décroissante à partir d'une analyse des mécanismes internes de transport de l'humidité, elle apporte des contributions sur les points suivants :

- observation d'échantillons en cours de séchage,
- isotherme de désorption et étude de la contraction de la structure,



Surface d'une feuille de caoutchouc naturel déshydraté.

- élaboration d'un modèle mathématique local de transport de l'eau pendant la période de séchage à vitesse décroissante,
- étude expérimentale du mécanisme interne de transport de l'eau durant la période de séchage à vitesse décroissante, mesure du coefficient de transport de l'eau et étude de sa variation en fonction de la teneur en eau,
- validation du modèle mathématique.

STRUCTURE INTERNE, ISOTHERME DE DESORPTION, CONTRACTION DE LA STRUCTURE

Préparation des échantillons

Le latex de caoutchouc se présente sous la forme d'une dispersion colloïdale de globules de caoutchouc dans un sérum contenant des éléments organiques et minéraux. La teneur en matières solides du latex s'élève à environ 30 à 35 % dont 90 % sont constitués par des particules de caoutchouc. Le reste se compose d'éléments non caoutchouc (protéines, ions...) qui s'y trouvent soit en dispersion ou en solution dans le sérum, soit liés aux globules de caoutchouc (1). Le latex utilisé pour les expériences provient du laboratoire de l'IRCA en Côte-d'Ivoire et la concentration en masse de caoutchouc dans le latex définie par son DRC (Dry Rubber Content) est égale à 37 %. Pour éviter toute coagulation spontanée des particules de

caoutchouc, on stabilise le latex à l'aide d'une solution d'ammoniaque diluée (9 g/litre de latex). Après dilution à un DRC de référence de 15 %, on réalise une coagulation des particules de caoutchouc par addition d'acide acétique. Cette coagulation qui s'effectue à un pH de 4,8 conduit à la séparation des deux phases du latex : le coagulum et le sérum. Après une période de maturation de 20 heures, un laminage permet d'extraire mécaniquement une partie du sérum contenu dans le coagulum. L'intensité du laminage est caractérisée par le paramètre MR (Machining Ratio) défini comme le rapport entre l'espacement des rouleaux du laminoir et l'épaisseur moyenne du coagulum à l'entrée. Pour l'ensemble des expériences MR est pris égal à 0,15. Pour le latex utilisé et les conditions de préparation adoptées, le premier point critique qui marque le début de la période à vitesse décroissante correspond à une teneur en eau \bar{w}_{c1} de l'ordre de 20 % (7).

Structure interne

Observations à l'état déshydraté

Les échantillons sont réalisés à partir d'une feuille de caoutchouc naturel entièrement déshydraté dans une étuve dont la température est fixée à 50 °C. Pour l'observation au microscope électronique à balayage, la surface du caoutchouc est préalablement métallisée d'une fine pellicule d'or.

La photo 1 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. Quelques pores ont pu cependant être observés dans les zones périphériques des échantillons. On observe à la surface des échantillons des « nodules » (zones plus blanches sur la photo) dont les dimensions sont en moyenne de 20 à 30 µm. Ces « nodules » dont l'origine est encore mal expliquée pourraient être constitués par l'agglomération de globules qui n'ont pas été inclus dans la masse lors de la coagulation. Cependant, on peut écarter l'existence d'artefacts liés à la préparation des échantillons.

Observations à l'état hydraté

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.



Photo 2A

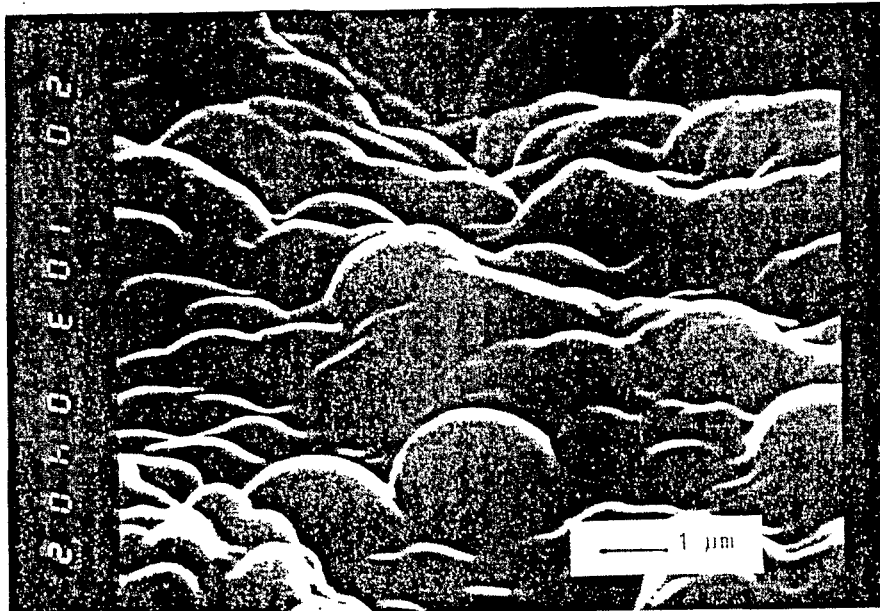


Photo 2B

Structure interne d'une feuille de caoutchouc naturel à l'état hydraté (teneur en eau comprise entre 10 et 15 %)

Méthode de préparation :

L'échantillon subit une congélation extrêmement rapide, sa température est abaissée à -100°C en une seconde grâce à l'action de l'azote liquide et d'hélium liquéfié ; puis il est placé sous un vide élevé ($2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ de mercure) à -100°C et « sectionné » sous vide à l'aide d'une lame prérefroidie.

Cette opération permet d'obtenir une surface de rupture (ou de fracture). Ensuite, le traitement de décapage intervient 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'éprouvette à -50°C . Ce décapage permet de mettre en évidence les détails de la structure sur quelques centaines d'Angström.

L'ultime opération consiste à déposer par vaporisation sous vide une très fine pellicule de carbone-platine sur les détails infrastructuraux mis à nu par le décapage. On obtient ainsi une empreinte ou réplique de la surface cryofracturée.

Après ces différents traitements, l'éprouvette est retirée de l'enceinte à vide et mise à dégeler à température ambiante.

L'observation de la surface de la réplique au microscope électronique à balayage donne une image de la structure interne du produit hydraté (photo 2A).

Ces photos suggèrent que cette structure est composée de globules de

caoutchouc agglomérés entre eux. Malgré la coagulation, le laminage et le séchage, il semble bien que ces globules conservent globalement leurs formes et leurs dimensions originelles.

L'ensemble des globules constituerait un réseau relativement serré qui ménagerait de multiples cavités très faiblement reliées entre elles. Le processus de séchage amènerait un rapprochement progressif des globules jusqu'à un état compact qui correspond à la structure déshydratée observée photo 1. Des pontages entre globules sont observés sur la photo 2B : la nature des liaisons entre ces globules reste cependant à préciser.

Isotherme de désorption

On se propose de déterminer la relation entre la teneur en eau du caoutchouc et l'humidité relative de l'air ambiant en équilibre. Le dispositif expérimental se compose de plusieurs récipients dans lesquels l'humidité relative de l'air est maintenue constante par des solutions de sels saturés. Ces récipients sont placés dans un bain régulé en température. Les expériences d'équilibre ont été réalisées à 60°C pour quatre valeurs de l'humidité relative (30 %, 43 %, 76 % et 82 %).

Les feuilles de caoutchouc de dimensions $57 \text{ mm} \times 38 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$ sont disposées dans les récipients au-dessus des solutions de sels. Au cours du temps la masse de la feuille (m) est mesurée à intervalles réguliers. On considère que la feuille a atteint un état

d'équilibre hygroscopique dès lors que deux pesées consécutives donnent des résultats identiques à $0,2 \text{ mg}$ près.

La feuille est ensuite placée dans un dessiccateur où elle atteint sa masse anhydre (m_s). La teneur en eau d'équilibre est définie par :

$$\bar{w} = \frac{m - m_s}{m_s} \quad (A)$$

Les points d'équilibre sont représentés parmi d'autres résultats obtenus par différents auteurs sur la figure 1. Il apparaît :

- une bonne cohérence de l'ensemble des résultats expérimentaux,
- l'isotherme de désorption est peu sensible à l'origine du latex 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 d'une teneur en eau de l'ordre de 2 %.

Contraction de la structure

Les expériences réalisées ont pour but d'étudier la contraction volumétrique d'une feuille de caoutchouc au cours du séchage et d'établir une relation entre la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc naturel et la teneur en eau.

L'enceinte du séchage utilisée pour l'étude de la contraction du caoutchouc naturel est constituée d'une

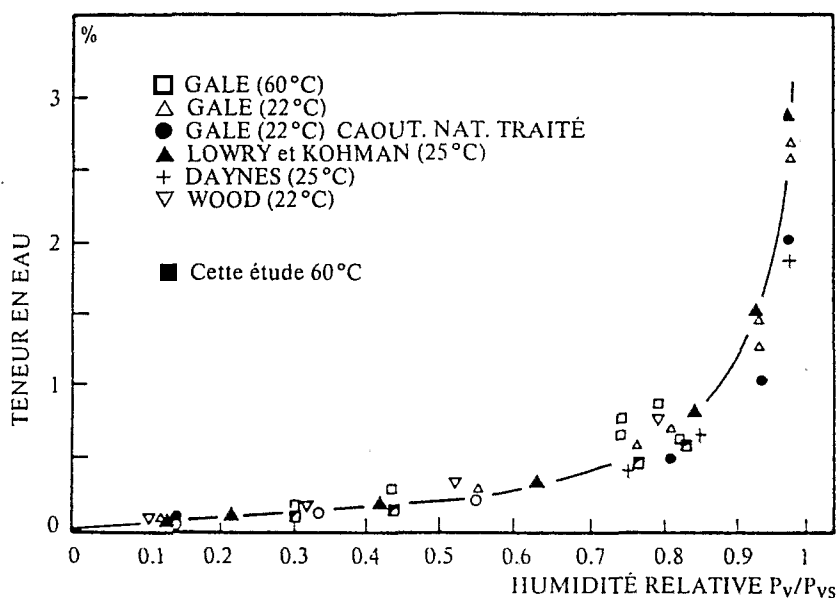


FIG. 1. Isotherme de désorption du caoutchouc naturel.

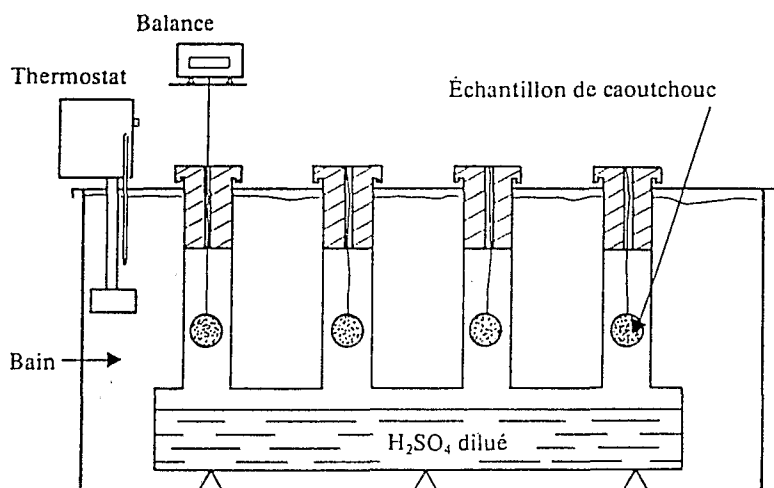


FIG. 2. Schéma du dispositif expérimental.

série de tubes de verre reliés à leur base par un tube de section plus importante (fig. 2). L'humidité relative de l'air dans l'enceinte de séchage est maintenue constante à l'aide d'une solution d'acide sulfurique diluée. Cette méthode présente trois avantages :

- les valeurs des pressions de vapeur d'équilibre sont connues avec précision en fonction de la concentration.
- les solutions sont homogènes,

- une gamme continue d'humidité relative de l'air peut être obtenue par un ajustement de la concentration de la solution (tables de pression de vapeur de Perry - 1941).

L'ensemble est placé dans un bain réglé en température par un thermostat à immersion. Les expériences ont été réalisées à 49 °C pour une humidité relative de l'air de 50 %. Des feuilles de caoutchouc naturel de différentes épaisseurs comprises entre 2 et

8 mm sont préparées suivant les méthodes décrites précédemment. Des échantillons de diamètre moyen 24 mm sont prélevés dans ces différentes feuilles à l'aide d'un emporte-pièce rotatif puis placés dans les tubes. A différents instants du séchage, les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg). Simultanément, le volume apparent de l'échantillon (V) est déterminé par la mesure du poids du volume de mercure déplacé. En fin d'expérience, la masse anhydre (m_s) est déterminée après dessiccation complète des échantillons. Ces mesures donnent accès à la teneur en eau moyenne (\bar{w}) et à la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc naturel (ρ_s).

$$\rho_s = \frac{m_s}{V} \quad 2$$

Les points de la fig. 3 représentent la variation de la masse volumique apparente en fonction de la teneur en eau moyenne de l'échantillon.

Pour interpréter analytiquement la relation expérimentale mise en évidence (fig. 3), supposons que le caoutchouc présente une structure diphasique. Sous cette condition, la masse volumique apparente de la phase solide (ρ_s) du caoutchouc naturel s'exprime en fonction de la teneur en eau moyenne par :

$$\rho_s = \frac{\rho_s^* \cdot \rho_e^*}{\rho_e^* + \rho_s^* \bar{w}} \quad (B)$$

avec

ρ_e^* : masse volumique réelle de l'eau (0,99 g/cm³).

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

La microscopie électronique (7) montre qu'à l'état déshydraté le caoutchouc naturel est compact. la masse volumique réelle de la phase solide du caoutchouc naturel (ρ_s^*) est supposée indépendante de la teneur en eau et égale à la valeur de ρ_s pour une teneur en eau nulle ($\rho_s^* = 0,893$ g/cm³).

La relation analytique (B) représentée fig. 3 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 d'une structure diphasique (caoutchouc + sérum) peut être retenue.

**MODELE DE TRANSPORT
ISOTHERME DE L'EAU
PENDANT LA PHASE
DIFFUSIONNELLE**

L'hypothèse d'une structure diphasique étant adoptée, on assimilera la phase liquide à de l'eau pure. On admet de plus que, pendant la période à vitesse décroissante, la température de la feuille est uniforme et constante : cette hypothèse fera l'objet d'une vérification expérimentale. La teneur en eau (w) est choisie comme variable d'état.

Equation de bilan de masse de l'eau

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \cdot w) = - \text{div} (\rho_e \vec{V}_e) \quad (C)$$

avec ρ_e : masse volumique apparente de la phase liquide
 w : ρ_e / ρ_s : teneur en eau
 \vec{V}_e : vitesse phénoménologique de l'eau liquide

Relation phénoménologique de transport

L'application des méthodes de thermodynamique des processus irréversibles linéaires conduit, en négligeant la pesanteur, à adopter une relation phénoménologique de transport de l'eau de la forme (7) :

$$\rho_e \cdot \vec{V}_e = D \cdot \text{grad} \mu_e \quad (D)$$

μ_e est le potentiel chimique massique de l'eau liquide. D est le coefficient de transport isotherme de l'eau dans le caoutchouc naturel.

Equations d'état

Pour exploiter les relations (C) et (D) il est nécessaire d'exprimer par deux équations d'état les variables μ_e et ρ_s en fonction de la variable d'état w . Dans un processus isotherme, le potentiel chimique de l'eau μ_e est égal au potentiel chimique de la vapeur d'eau en équilibre μ_{ve} :

$$\mu_e = \mu_{ve} = \frac{RT}{M_e} \ln \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (E)$$

avec R = constante des gaz parfaits, T = température de l'air, M_e = masse molaire de l'eau, p_v = pression partielle de la vapeur d'eau à l'équilibre, p_{vs} = pression de vapeur saturante à la température T .

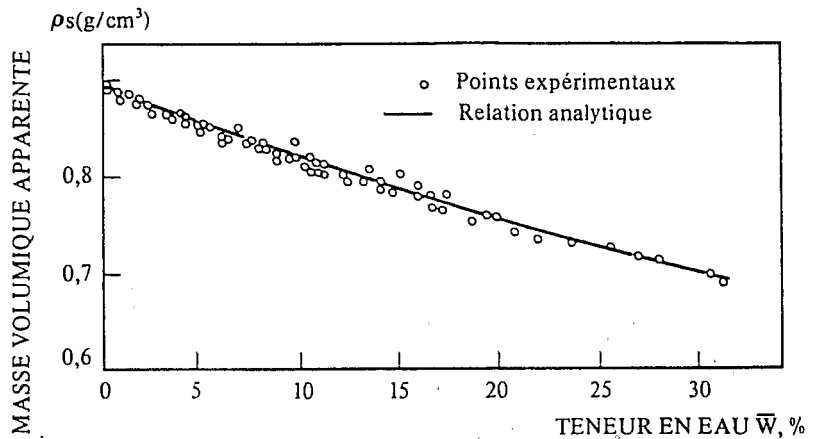


FIG. 3. Variation de la masse volumique apparente du caoutchouc naturel en fonction de la teneur en eau.

L'isotherme de désorption fournit une relation entre p_v et w

$$p_v = h(w) \quad (F)$$

Bien que les techniques de mesures actuelles ne permettent pas pour le caoutchouc naturel de déterminer avec précision la pression partielle d'équilibre p_v au-dessus d'une teneur en eau de l'ordre de 2 %, la relation (F) existe quelle que soit la teneur en eau.

En combinant (E) et (F) il vient :

$$\mu_e = \frac{RT}{M_e} \ln (h(w)) = f(w) \quad (G)$$

La relation entre ρ_s et w qui rend compte de la contraction de la structure est donnée par la relation (B). Dans l'intervalle de teneur en eau étudiée ($w < 20$ %) la relation (B) peut être approximée par une relation linéaire de la forme :

$$\rho_s = \rho_s^* - \frac{\rho_s^* \cdot 2}{\rho_e^*} w \quad (H)$$

avec ρ_e^* = masse volumique réelle de l'eau
 ρ_s^* = masse volumique réelle de la phase solide du caoutchouc naturel

Modèle de transport isotherme de l'eau

Compte tenu de (D) et (G), la relation phénoménologique de transport de l'eau s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_e \vec{V}_e &= - D \cdot \text{grad} f(w) \\ &= - D_1 \cdot \text{grad} w \end{aligned} \quad (I)$$

avec

$$D_1 = D \cdot \frac{\partial f}{\partial w} \quad (J)$$

Le bilan de masse (C) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \cdot w) = \text{div} (D_1 \cdot \text{grad} w) \quad (K)$$

La relation (K) complétée par l'équation (H) constitue un modèle de transport isotherme de l'eau dans le caoutchouc naturel.

**ETUDE EXPERIMENTALE
DU MECANISME
DE TRANSPORT DE L'EAU
PENDANT LA PERIODE
DIFFUSIONNELLE - MESURE
DU COEFFICIENT DE DIFFUSION**

A partir du modèle phénoménologique de transport de l'eau exposé précédemment, une étude expérimentale a été développée afin d'analyser les mécanismes internes de transport de l'eau durant la période de séchage à vitesse décroissante. Cette étude a pour but :

- de valider la relation phénoménologique de transport de l'eau (I) adoptée.
- d'étudier la variation du coefficient de transport isotherme de l'eau D_1 en fonction de la teneur en eau.

Principe des expériences et dispositif expérimental

Le principe des expériences consiste à placer des échantillons d'une feuille de

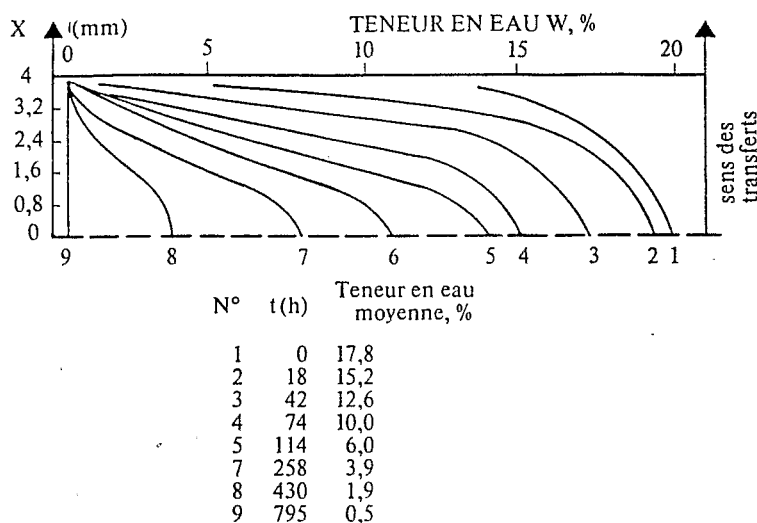


FIG. 4. Évolution du profil de teneur en eau.

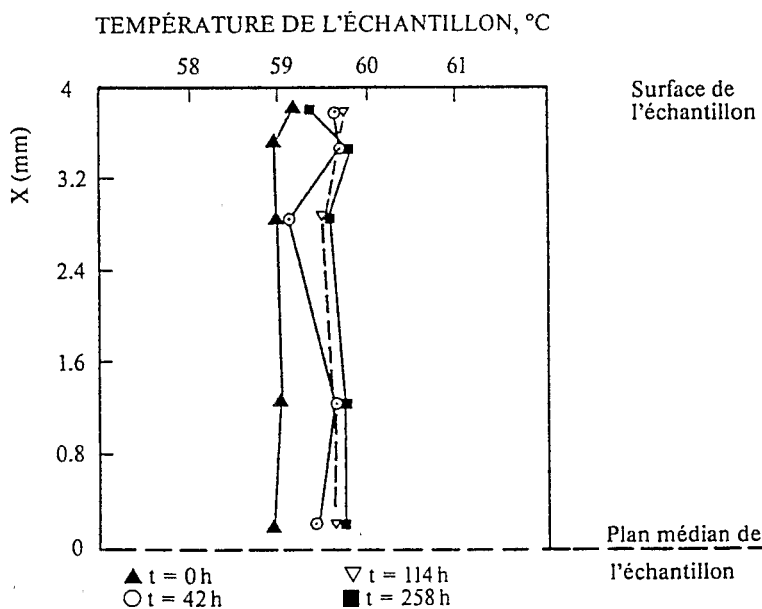


FIG. 5. Évolution du profil de température.

caoutchouc dans une enceinte de séchage régulée en humidité et température et de suivre au cours du temps l'évolution des profils de teneur en eau et de température de ces échantillons dans la direction des transferts, c'est-à-dire perpendiculairement aux faces de la feuille.

L'enceinte de séchage utilisée pour cette expérience est identique à celle décrite précédemment (fig. 2). Une

solution d'acide sulfurique diluée maintient l'atmosphère asséchante à une humidité relative de 50 %. La température est régulée à 60 °C.

Après l'opération de laminage, la feuille de caoutchouc préparée suivant la méthode décrite précédemment est soumise à un faible pressage afin d'uniformiser son épaisseur à 8 mm. A l'aide d'un emporte-pièce rotatif, des échantillons de 25 mm de diamètre

sont prélevés dans la feuille et placés dans les différents tubes de l'enceinte de séchage. 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 de thermocouples placés à proximité de l'échantillon.

Les autres échantillons sont destinés à la détermination des profils de teneur en eau par une méthode de découpe en lamelles de fine épaisseur perpendiculaires à la direction des transferts. A différents instants du séchage, un échantillon est extrait de l'enceinte de séchage à cet effet.

Pour minimiser les effets de bord, un échantillon cylindrique de 14 mm de diamètre est prélevé au centre de l'échantillon de 25 mm de diamètre. ce nouvel échantillon est pesé puis inclus dans un moule en silicone : pour figer les profils de teneur en eau et faciliter la découpe, l'ensemble est congelé à l'azote liquide. L'échantillon est découpé en lamelles de 0,6 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie circulaire. Le réglage de l'épaisseur des lamelles est obtenu par déplacement de la platine sur laquelle est fixé l'échantillon au moyen d'une vis micrométrique. Au cours de l'opération de découpe, l'ensemble moule-échantillon est maintenu congelé par des éléments à effet Peltier. La teneur en eau de chaque lamelle est mesurée par pesée à l'état hydraté et à l'état anhydre. Dans l'intervalle de teneur en eau étudié ($w < 20\%$), il a été montré d'une part que les techniques utilisées (congélation, découpe) n'entraînent pas de perte d'eau et de perturbation des profils et d'autre part que les profils déterminés sur des échantillons différents sont représentatifs de l'évolution d'un échantillon unique (7).

Résultats expérimentaux

On présente figure 4 l'évolution du profil de teneur en eau obtenu sur la demi-épaisseur de l'échantillon. Ces profils ont été établis après vérification de la symétrie des points expérimentaux par rapport au plan médian de la feuille.

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 accord avec la valeur de la teneur en eau obtenue à partir des isothermes de desorption à 60 °C (fig. 1). 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 marquant l'apparition du phénomène de « croûtage ». Près de la surface on observe l'apparition d'un point d'inflexion sur les profils de teneur en eau 6, 7 et 8. Une zone de gradients de teneur en eau sensiblement nuls (zone de croûtage) progresse au cours du séchage vers le cœur de la feuille (profils 7 et 8).

L'évolution du profil de température suivant l'épaisseur est représentée fig. 5. 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 montre que la différence entre la température de l'air et la température moyenne de l'échantillon n'excède pas 1 °C. On peut conclure qu'il n'existe aucun déséquilibre thermique notable entre l'échantillon et l'atmosphère. Les mesures de température justifient l'hypothèse d'un séchage isotherme adoptée dans cette étude.

Validation de la relation phénoménologique de transport de l'eau

Dans les expériences effectuées les transferts peuvent être considérés comme unidirectionnels suivant l'épaisseur de la feuille (direction x de la fig. 4). Suivant cette direction, la relation (I) s'écrit :

$$q_e V_e = -D_1 \frac{\partial w}{\partial x} \quad (L)$$

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 de transport de l'eau $q_e V_e$ suivant la direction x . Le gradient de teneur en eau se déduit directement des profils de la figure 4. La détermination de la densité de flux $q_e V_e$ est effectuée à partir du bilan de masse (C), en reportant la relation (II) dans la relation (C) il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha w^2 + w) = -\frac{1}{\rho_s^*} \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e V_e) \quad (M)$$

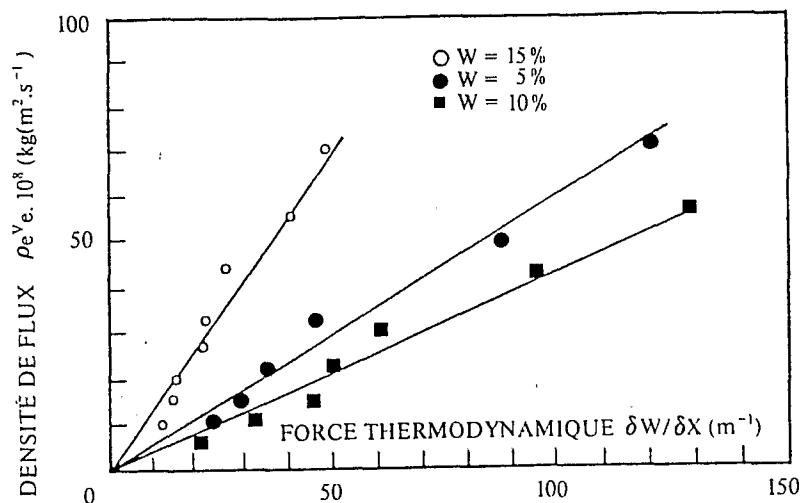


FIG. 6A. Variation de la densité de flux d'eau en fonction du gradient de teneur en eau, W = 5 %, 10 %, 15 %.

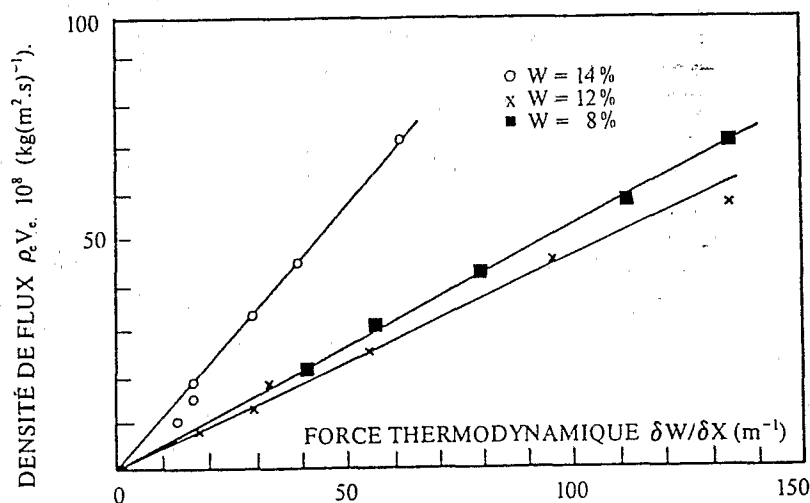


FIG. 6B. Variation de la densité de flux d'eau en fonction du gradient de teneur en eau, W = 8 %, 12 %, 14 %.

$$\text{avec } \alpha = -\frac{\rho_s^*}{\rho_e^*}$$

En intégrant la relation (M) entre 0 et x à l'instant t , il vient :

$$\rho_e V_e(x,t) - \rho_e V_e(0,t) = -\rho_s^* \frac{\partial}{\partial t} \int_0^x (\alpha w^2 + w) dr \quad (N)$$

L'hypothèse de symétrie par rapport au plan médian de la feuille entraîne la nullité du flux pour $x = 0$. En un point et à un instant donnés, la densité de flux se calcule par la relation :

$$\rho_e V_e(x,t) = -\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s^*) \int_0^x (\alpha w^2 + w) dr \quad (O)$$

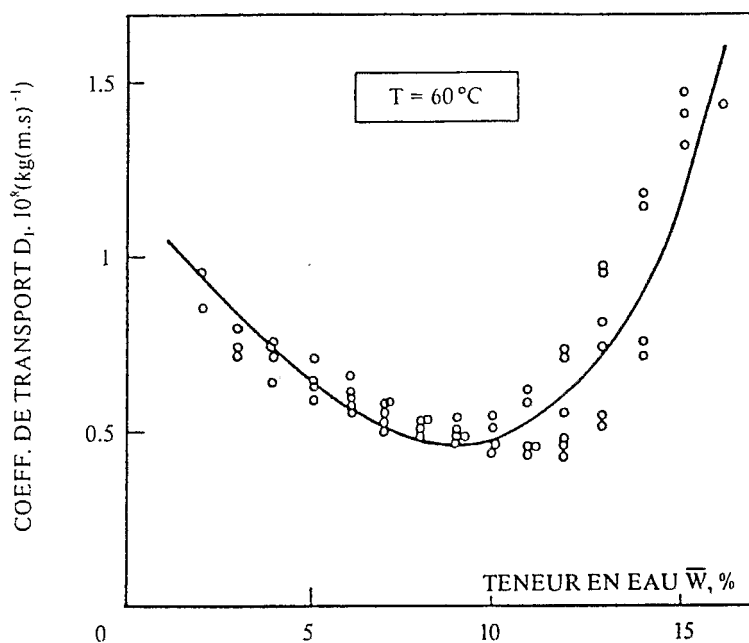


FIG. 6D. Variation du coefficient de transport de l'eau en fonction de la teneur en eau.

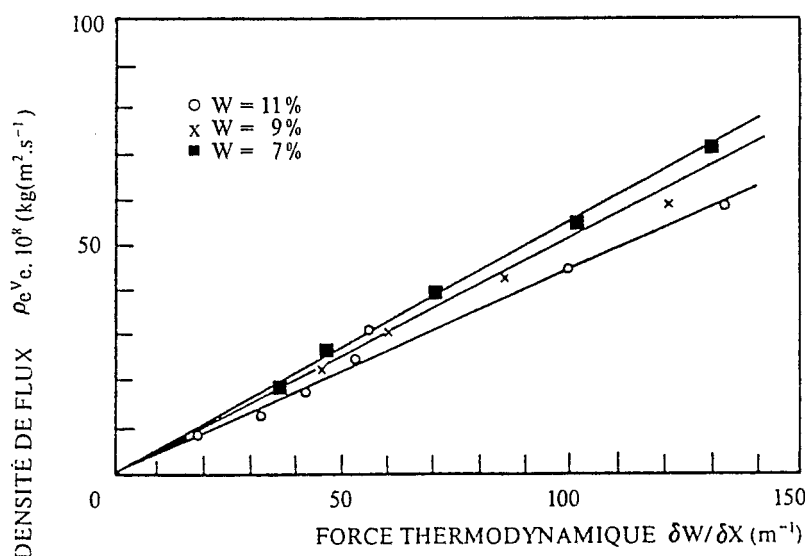


FIG. 6C. Variation de la densité de flux d'eau en fonction du gradient de teneur en eau, $W = 7\%, 9\%, 11\%$.

Les figures 6A, 6B et 6C représentent la variation de la densité de flux $\rho_e V_e$ en fonction de la force thermodynamique $\partial w / \partial x$ pour des valeurs de teneur en eau comprise entre 5 et 15 %.

On constate que la linéarité entre flux et force est respectée. Ces représenta-

tions valident la relation (L) dans le domaine de teneur en eau exploré.

Variation du coefficient de transport isotherme de l'eau en fonction de la teneur en eau

A partir des profils de la fig. 4, en utilisant la démarche proposée ci-

dessus, il est possible de déterminer la valeur du coefficient de transport isotherme de l'eau D_1 pour différentes teneurs en eau comprises dans l'intervalle $2\% < w < 16\%$. La fig. 6D représente la variation du coefficient D_1 en fonction de la teneur en eau w . On observe que ce coefficient dépend très fortement de la teneur en eau il passe par un minimum pour une teneur en eau w de l'ordre de 10 %. On notera que cette valeur correspond au second point critique de séchage qui marque le début de la phase diffusionnelle. L'allure de variation du coefficient D_1 en fonction de la teneur en eau représentée fig. 6D) a été mise en évidence dans le cas de milieux triphasiques (8, 9). La remontée du coefficient de diffusion est, dans ce cas, attribuée à la prépondérance des transferts en phase gazeuse aux faibles teneurs. Cette explication ne peut être retenue ici compte tenu de la nature diphasique du caoutchouc naturel.

VALIDATION DU MODELE THEORIQUE PENDANT LA PHASE DIFFUSIONNELLE

L'étude expérimentale proposée a pour but de vérifier si le modèle théorique décrit correctement l'évolution de l'humidité des feuilles de caoutchouc naturel pendant la phase diffusionnelle dans des conditions différentes de celles utilisées pour déterminer le coefficient de transport de l'eau.

Dispositif expérimental - mode opératoire

Le principe des expériences consiste à placer les feuilles de caoutchouc naturel dans des enceintes fermées réglées en température et en humidité relative et à suivre la variation du poids de la feuille (ou de sa teneur en eau moyenne) au cours du temps (cinétique de séchage).

Les conditions expérimentales de préparation des feuilles ainsi que le dispositif expérimental sont les mêmes que précédemment. La pression partielle de vapeur dans les tubes est contrôlée par des solutions salines saturées. Après laminage et lavage, les échantillons prélevés à l'aide d'un emporte-pièce de section rectangulaire (dimensions 57×37 mm) sont placés dans les enceintes de séchage. Les échantillons sont sortis un à un de leur enceinte de séchage et pesés à intervalles rapprochés en début de séchage (toutes les 5 à 10 minutes) puis espacés dans le temps (une fois par jour en fin de séchage).

Les expériences ont été effectuées à 60 °C pour des épaisseurs de feuille comprises entre 5,15 mm et 2,14 mm et pour des humidités relatives de l'air asséchant de 30, 43, 76, 82 %. Les figures 7A et 7B présentent deux cinétiques expérimentales.

Simulation numérique

L'équation (K) a été intégrée numériquement par les différences finies. La variation du coefficient D_1 adoptée est celle de la figure 6D. Comme condition à la limite, on suppose que la teneur en eau à la surface de la feuille est égale à la valeur d'équilibre correspondant à l'humidité relative de l'air. Cette valeur est donnée par l'isotherme de désorption. Les figures 7A et 7B représentent deux cinétiques de séchage théoriques en comparaison avec les cinétiques expérimentales correspondantes.

Comparaison expérience-théorie

L'ensemble des essais effectués permet de distinguer deux cas suivant l'humidité relative de l'air :

- Pour les humidités relatives de 30 et 43 %, le modèle théorique est satisfaisant pour les épaisseurs de feuille analysées (cas de la figure 7A). Le modèle pourra être utilisé dans un but de prévision et de simulation du séchage des feuilles en période de vitesse décroissante.

- Pour les humidités relatives de 76 à 82 % les deux courbes divergent sensiblement (cas de la figure 7B). La non-concordance entre l'expérience et la théorie peut être attribuée à une mauvaise estimation de la 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 de l'échantillon égale à l'humidité fixée par la solution revient à adopter une valeur de la teneur en eau en surface inférieure à la teneur en eau réelle. Pour cette raison, les cinétiques de séchage théorique à 76 et 82 % sont situées en-dessous des cinétiques expérimentales (fig. 7B).

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. 1), une erreur sur l'évaluation de l'humidité relative de l'air à la surface de l'échantillon se traduit par une faible erreur sur la teneur en eau de surface.

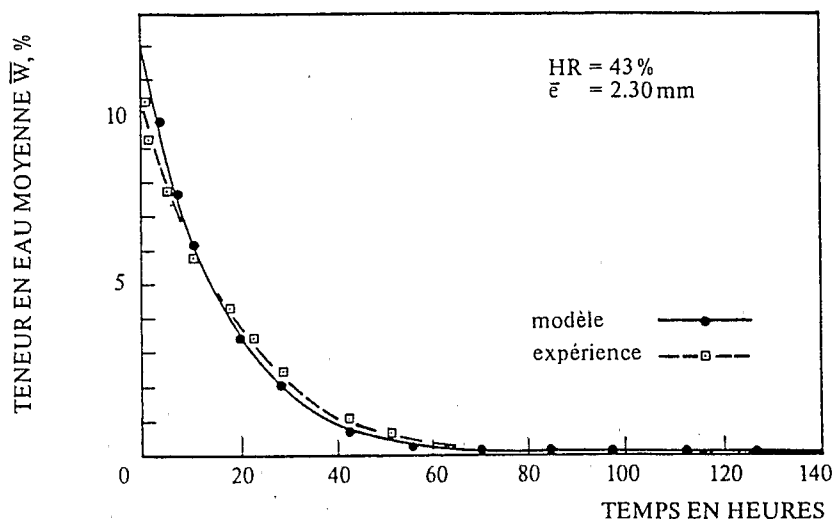


FIG. 7A. Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique, HR = 43 %.

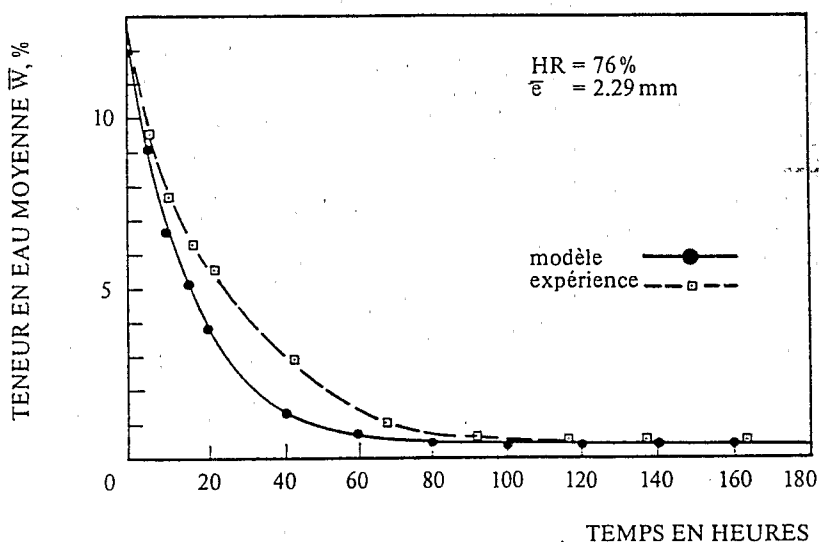


FIG. 7B. Comparaison des cinétiques de séchage expérimentale et théorique, HR = 76 %.

CONCLUSION

L'observation au microscope électronique révèle la structure caoutchouc naturel dans son état hydraté. La technique de cryofracture utilisée est bien adaptée à ce type de matériau.

La nature diphasique des feuilles de caoutchouc a été mise en évidence expérimentalement. Les conditions de la contraction volumique de la structure ont été décrites.

Sur le plan théorique, l'adoption du gradient de potentiel chimique comme force thermodynamique de transport, conduit après simplification à décrire les phénomènes de transport par une loi de type Fick à coefficient variable. L'expression de ce coefficient fait intervenir la pente de l'isotherme de désorption. Le point de vue adopté dans cette étude qui tente d'établir une loi de transport à partir d'un gradient de potentiel chimique est à rapprocher de celui de Chermann D. et Kast W.

(10). La difficulté d'exploiter cette voie dans notre cas réside dans l'impossibilité de déterminer de façon précise l'isotherme de désorption pour des teneurs en eau supérieures à 2 %. le caoutchouc naturel étant un matériau peu hygroscopique.

Sur le plan expérimental, la détermination des profils de teneur en eau dans une feuille en cours de séchage a permis de mettre en évidence la progression de la zone de croûtage vers le centre de la feuille. L'exploitation de ces profils justifie, dans l'intervalle de teneur en eau exploré, l'adoption d'une loi utilisant le gradient de teneur en eau comme potentiel de transport de masse. 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. Cette allure de variation reste inexplicite : des observations de la structure hydratée du caoutchouc naturel le long d'un processus de séchage, actuellement en cours, devraient permettre d'expliquer la forme de la variation du coefficient de transport en fonction de la teneur en eau.

Le modèle mathématique qui résulte de l'ensemble de l'étude se révèle satisfaisant pour simuler le séchage d'une feuille en période diffusionnelle lorsque l'humidité relative de l'air asséchant est inférieure à 60 %, 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 aux conditions de séchage habituellement utilisées.

Cet article est le premier d'une série consacrée à l'étude du séchage du caoutchouc naturel, - thème prioritaire pour l'IRCA vu son importance pour les pays producteurs.

Références

1. P. Compagnon. Le caoutchouc naturel. Collection Techniques Agricoles et Productions Tropicales. Edition Maisonneuve et Larose Paris (1986).
2. J.H. Piddlesden. The drying of rubber. J. Rubb. Res. Inst. Malaya 7.117-146 (1937).
3. R.S. Gale. A survey of factors involved in an experimental study of sheet rubber. Rubb. Res. Inst. Malaya 16. 38-64 (1959).
4. S. Budiman. Water removal from natural rubber hydrogel. Thesis Master of Science, Ohio State University, 1-96 (1973).
5. Van Harpen. Un exemple de la production scientifique et économique de caoutchouc de plantation fumé. Revue générale du caoutchouc, 103-107 (1930).
6. R.S. Gale. Drying of sheet in the falling rate period. Transactions, vol. 38, 91-103 (1962)
7. R. Auria. Contribution à l'étude du caoutchouc naturel : structure interne et transfert

d'humidité lors du séchage. Thèse de Doctorat. USTL Montpellier, 190 p. (1988).

8 G.L. Comstock. Moisture diffusion coefficients in wood as calculated from adsorption, desorption, and steady state data. Forest Products Journal, 97-103 (1963).

9. P. Crausse, G. Bacon et S. Bories. Etude fondamentale des transferts couplés chaleur-masse en milieu poreux, Int. J. Heat Mass Transfert 24, 991-1004 (1981).

10. D. Gehrman, W. Kast. Drying of gels. Proc. of First Int. Symp. Drying, Montreal, Canada. Ed. A.A. Mujumdar. Published by Science Press Princeton, 239-246 (1978).

11. W.A. Southorn. Electron Microscopy of partially dried sheet rubber. Journal of the Rubber Research Institute of Malaya, vol. 18, part 4, 151-154 (1964).

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier de l'Institut Français de Recherche scientifique pour le développement en Coopération (ORSTOM), du Greco CNRS 72 « séchage et mécanismes de transport dans les milieux poreux non saturés », du Conseil régional Languedoc-Roussillon dans le cadre du programme « séchage de produits agricoles et alimentaires », de l'Institut de Recherches sur le Caoutchouc (IRCA), de la Mission Technologic Agricole et Alimentaire du CIRAD.

Nomenclature

D, D_1	Coefficients de transport isotherme de l'eau dans une feuille de caoutchouc naturel
DRC	Concentration en masse de caoutchouc dans le latex
M_e	Masse moléculaire de l'eau
MR	Taux de laminage
m	Masse totale de la feuille
m_e	Masse de l'eau contenue dans la feuille
m_s	Masse anhydre de la feuille
P_v	Pression partielle de la vapeur d'eau
P_{vs}	Pression de vapeur saturante
R	Constante des gaz parfaits
t	Temps
T	Température
V_e	Vitesse phénoménologique de l'eau liquide
w	Teneur en eau
\bar{w}	Teneur en eau moyenne
w_{c1}	Teneur en eau moyenne au premier point critique de séchage
w_{c2}	Teneur en eau moyenne au second point critique de séchage
x	Coordonnée suivant un axe perpendiculaire aux faces de la feuille

Symboles grecs

μ_e	Potentiel chimique de l'eau
μ_{ve}	Potentiel chimique de la vapeur d'eau en équilibre thermodynamique avec l'eau du caoutchouc
ρ_e	Masse volumique de l'eau
ρ_s	Masse volumique apparente de la phase solide
ρ_e^*	Masse volumique réelle de l'eau
ρ_s^*	Masse volumique réelle du caoutchouc