



UNIVERSITE DE LIMOGES
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE
CÉRAMIQUE INDUSTRIELLE

UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR
FACULTE DES SCIENCES DE TUNIS

THESE EN COTUTELLE

Présentée par

Madame Raja LAMLOUMI

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR
Spécialité : **PHYSIQUES**

&

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Spécialité : **PROCEDES CERAMIQUES ET TRAITEMENTS DE SURFACE**

Comportement des matériaux minéraux de grande diffusion lors du séchage : étude expérimentale et modélisation

Soutenue publiquement le 30 septembre 2015, devant le jury composé de:

Ezeddine SEDIKI, Professeur, Faculté des Sciences de Tunis

Président

Christian COURTOIS, Professeur, LMPCA, Valenciennes

Rapporteur

Amen Allah GUIZANI, Professeur, Centre de Recherches et Technologies de l'Énergie

Rapporteur

Afif EL CAFSI, Professeur, LETTM, Tunis

Directeur

David S. SMITH, Professeur, SPCTS, Limoges

Directeur

Gisèle L. LECOMTE-NANA, Maître de Conférences, SPCTS, Limoges

Codirectrice

Lamine HASSINI, Maître Assistant, LETTM, Tunis

Codirecteur

Fabrice ROSSIGNOL, Directeur de Recherche CNRS, Limoges

Examinateur



REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une coopération Franco-Tunisienne entre l'Université de Tunis el Manar et l'Université de Limoges. Il a été réalisée au sein du Laboratoire d'Energétique et des Transferts Thermique et Massique (LETTM) à la Faculté des Sciences de Tunis du coté Tunisien et au laboratoire des Groupe d'Etude de Matériaux Hétérogène (GEMH) à l'Ecole Nationale de Céramique Industrielle (ENSCI) du coté Français.

Avant tout développement sur cette expérience, il apparaît opportun de commencer par des remerciements, à ceux qui m'ont beaucoup appris au cours de cette expérience, et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce travail un moment très profitable :

Je tiens dans un premier temps à remercier mes directeurs de thèse : monsieur **Afif EL CAFSI**, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et directeur du Laboratoire **LETTM** et monsieur **David SMITH**, professeur à l'ENSCI et directeur du laboratoire **GEMH**, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de leurs équipes de recherches, et pour m'avoir formé et accompagné tout au long de cette expérience avec beaucoup de patience et de pédagogie.

Je voudrais adresser également toute ma gratitude à mes co-directeurs de ce mémoire : monsieur **Lamine HASSINI**, Maître-assistant à l'Institut Supérieur de Biotechnologie de Béja et madame **Gisèle LECOMTE-NANA**, maître de conférences et responsable des relations internationales au GEMH, pour ses disponibilités et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Merci pour le temps et l'énergie dépensés à l'exploitation et à la compréhension des résultats.

Ma gratitude va également à monsieur, **Amenallah GUIZANI**, professeur au Centre de Recherches et Technologies de l'Énergie de Borj-Cédria, et à monsieur **Christian COURTOIS**, professeur, LMPCA, Valenciennes pour avoir consacré du temps à l'examen de ce travail. Je suis sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au jury.

Je tiens à remercier sincèrement monsieur, Ezeddine SEDIKI, professeur à la Faculté des Sciences, qui m'a fait un très grand honneur en acceptant de juger ce travail et de présider le jury de ce mémoire.

*Je désire aussi remercier monsieur **Fabrice ROSSIGNOL**, directeur de recherche CNRS, Limoges, pour avoir consacré du temps à l'examen de ce travail.*

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à monsieur **Soufiene AZZOUZ**, Maître-assistant à la Faculté des Sciences de Tunis et chef de l'axe séchage pour son aide et sa serviabilité.

J'aimerais aussi adresser un remerciement particulier à monsieur **Abd Razak ZAARAOUI** et madame **Karima KADHI** techniciens du LETTM, pour ses aides, et ses gentillesse.

Mes remerciements vont également à tous les membres du GEMH et du CEC qui ont toujours su se rendre disponibles. Merci à **Paméla, Mickael, Sandra, Sylvestre, Yann, Patrice, ...**

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres aux chercheurs du LETTM qui m'ont apporté leurs aides et leurs soutiens. Merci à l'ensemble de mes collègues et mes amis; **Sahbi, Imen, Kamel, Naima, Hamouda, Rim, ...** pour tous les bons moments passés ensemble.

Enfin, un très grand merci à mes parents, à mon mari **Khalil**, mes sœurs et mes frères et qui m'ont toujours soutenu et encouragé et sans qui tout cela n'aurait pas été possible.

A ma mère, à mon père et à toute ma famille,

A mon mari Khalil et à ma petite **Mariam**,

Je dédie ce travail.

Sommaire

NOMENCLATURES

INTRODUCTION GENERALE.....1

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....4

I.1.Introduction.....4

I.2. Généralités sur les matériaux minéraux argileux.....5

I.2.1. Matières premières argileuses.....5

I.2.2. Utilisation des matériaux minéraux argileux.....6

I.2.3. Composites argileux- fibres végétales.....10

I.3. Répartition régionale de la matière première argileuse en Tunisie et ses domaines d'utilisation.....11

I.4. Séchage des matériaux minéraux.....14

I.4.1.Généralités sur le séchage.....14

I.4.2. Interactions eau-solide.....16

I.4.3. Retrait-déformations-contraintes.....19

I.4.4. Variation des propriétés mécaniques au cours du séchage.....20

I.4.5 Variation des propriétés thermiques au cours du séchage.....22

I.5. Conclusion.....24

I.6.Bibliographie.....24

II. MATIÈRES PREMIÈRES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....29

II.1.Introduction.....29

II.2.Méthodes expérimentales.....29

II.2.1. La distribution granulométrie.....29

II.2.2. La masse volumique.....30

II.2.3.La porosité totale.....31

II.2.4. La surface spécifique.....	31
II.2.5. Composition minéralogique.....	32
II.2.6. Caractérisations microstructurales : microscopie électronique à balayage....	33
II.2.7. Comportement en température : Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG).....	34
II.3. Matières premières.....	35
II.3.1. Composé argileux rouge (AR).....	35
II.3.2. Composé argileux (AX) de type smectite.....	36
II.3.3. Composé argileux (BC) de type ball-clay	36
II.3.4. Composés argileux BIBLIONTEK (MG et CA).....	36
II.4. Résultats et discussion.....	37
II.4.1. Propriétés physiques.....	37
II.4.2. Analyses chimiques et minéralogiques.....	39
II.4.3. Analyses thermiques.....	44
II.5. Conclusion.....	48
II.6. Bibliographie.....	49
III. COMPORTEMENT HYDRO-THERMO-MECANIQUE.....	51
III.1. Introduction.....	51
III.2. Elaboration des éprouvettes et stabilisation des échantillons.....	51
III.2.1. Elaboration des éprouvettes.....	51
III.2.2. Stabilisation des éprouvettes.....	52
III.3. Propriétés hydriques.....	53
III.3.1. Isothermes de désorption.....	53
III.3.2. Masse volumique apparente.....	60
III.3.3. Diffusivité hydrique.....	64
III.4. Propriétés thermo-physiques.....	69

III.4.1. Chaleur isostérique et différence d'entropie.....	69
III.4.2. Capacité calorifique.....	80
III.4.3. Conductivité thermique.....	84
III.5. Propriétés mécaniques.....	88
III.5.1. Coefficient de contraction hydrique.....	88
III.5.2. Modules d'élasticité.....	92
III.6. Conclusion.....	97
III.7. Bibliographie.....	99
IV. CINETIQUES DE SECHAGE.....	102
IV .1. Introduction.....	102
IV.2. Les différentes phases d'un séchage convectif.....	102
IV.2.1. Phase 0 : période de mise en régime.....	103
IV.2.2. Phase 1: période à régime constant.....	103
IV.2.3. Phase 2 : période à régime décroissant.....	104
IV.3. Cinétiques expérimentales de séchage.....	104
IV .3.1. Matériels et méthodes.....	104
IV .3.2. Résultats et discussion.....	105
IV.4. Vitesse de séchage et Courbes de température.....	109
IV .5. Conclusion.....	111
IV .6. Bibliographie.....	111
V. MODELISATION ET SIMULATION DE L'ETAT HYDRO-THERMO- VISCOELASTIQUE D'UN MATERIAU DEFORMABLE SATURE EN COURS DE SECHAGE CONVECTIF.....	112
V.1. Introduction.....	113
V.2. Présentation du modèle.....	113
V.2.1. Modèle hydro-thermique.....	113

V.2.2. Modèle mécanique.....	117
V.2.3. Implémentation numérique.....	118
V.3. Résultats et discussion.....	119
V.3.1. Validation par rapport aux expériences de séchage.....	119
V.3.2. Simulation de l'état hydro-thermique.....	120
V.3.3. Simulation de l'état mécanique.....	121
V.4. Conclusion.....	125
V.5. Bibliographie.....	125
VI MODELISATION ET SIMULATION DE L'ETAT HYDRO-THERMO- MECANIQUE D'UN MATERIAU POREUX DEFORMABLE NON SATURE EN COURS D'UN SECHAGE CONVECTIF.....	129
VI.1. Introduction.....	129
VI.2. Présentation du modèle.....	130
VI.2.1. Principales hypothèses simplificatrices.....	130
VI.2.2. Equation de conservation de masse pour chaque constituant.....	130
VI.2.3. Expressions de flux.....	130
VI.2.4. Equation de transfert de la chaleur.....	134
VI.2.5. Equations de bilan.....	134
VI.2.6. Synthèse sur le système d'équations à résoudre.....	136
VI.2.7. Ecriture matricielle complète du système d'équations.....	137
VI.2.8. Conditions initiales et aux limites.....	139
VI.3. Résultats et discussion.....	140
VI.3.1. Validation par rapport aux expériences de séchage.....	140
VI.3.2. Simulation de la température et de la teneur en eau.....	140
VI.3.3. Simulation de la pression totale de la phase gazeuse.....	142
VI.4. Conclusion.....	144

V.5. Bibliographie.....	145
CONCLUSION GENERALE.....	147
ANNEXES.....	151

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure des minéraux argileux (R. Morel (1996))

Figure I.2 : Exemples des objets de poterie: Guellela - capitale de la poterie à Djerba-Tunisie

Figure I. 3 : Exemples des applications cosmétiques des argiles

Figure I.4 : Répartition régionale de la matière première argileuse en Tunisie

Figure I.5 : Principaux procédés de séchage thermique rencontrés

Figure I.6 : Différentes zones des isothermes

Figure I.7: Variation du module d'Young du kaolin en fonction de la teneur en eau (F.Augier 2002)

Figure II. 1: Granulomètre par diffraction laser Mastersizer 2000

Figure II.2: Sonotrode

Figure II.3: Pycnomètre à hélium

Figure II.4 : Dispositif de mesure de la surface spécifique

Figure II. 5: Schéma de principe des montages Bragg Brentanno (L.Gisèle Laure, 2004)

Figure II.6: Microscope électrique à balayage (STEREOSCAN 260)

Figure II.7: Echantillons métallisés

Figure II.8: Métalliseur SC D040

Figure II.10 : Dispositif de mesure ATD/ATG

Figure II.11: Exemple des coffrets de conservation

Figure II.12: Image MEB de fibres végétales utilisées

Figure II.13: Diffractogramme DRX des composés AR, AX et BC

Figure II.14: Image MEB et EDS caractéristiques des composés argileux ; BC, AX et AR

Figure II.15: Diffractogramme DRX des composés MG et CA

Figure II.16: Image MEB et spectre EDS caractéristiques des composés MG du CA

Figure II.17 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé BC

Figure II.18: Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé AR

Figure II.19 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé AX

Figure II.20 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé MG

Figure II.21: Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé CA

Figure III. 1 : Presse SPECAC

Figure III. 2 : échantillons du : MG, CA, AR, BC et AX

Figure III.3: Grille fixée à un support métallique

Figure III.4 : Disposition des échantillons dans le bocal

Figure III.5: isothermes de désorption du composé BC à différentes températures

Figure III.6: isothermes de désorption du composé AR à différentes températures

Figure III.7: isothermes de désorption du composé AX à différentes températures

Figure III.8: isothermes de désorption du composé MG à différentes températures

Figure III.9: isothermes de désorption du composé CA à différentes températures

Figure III.10: Comparaison des isothermes de désorption des composés CA et MG à $T=60^{\circ}\text{C}$

Figure III.11 : Dispositif de mesure de la masse volumique (LETTM).

Figure III.12: Evolution de la masse volumique des composés AR, AX et BC avec la teneur en eau.

Figure III.13: Evolution de la masse volumique des composés MG et CA avec la teneur en eau réduite.

Figure III.14: Variation de la masse volumique du composé CA avec la teneur en eau.

Figure III.15 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé AX en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Figure III.16 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé BC en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Figure III.17 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé AR en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Figure III.18 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé MG en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Figure III.19 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé CA en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Figure III.20 : Isostères de désorption du composé BC

Figure III.21 : Isostères de désorption du composé AR

Figure III.22: Isostères de désorption du composé AX

Figure III.23: Chaleur nette de désorption des composés : BC, AX et AR.

Figure III.24: La différence d'entropie en fonction de la teneur en eau d'équilibre des composés BC, AX et AR.

Figure III.25: Evolution de la chaleur de désorption en fonction de la différence d'isotropie des composé BC, AX et AR

Figure III.26: Isostères de désorption de CA

Figure III.27: Isostères de désorption du composé MG

Figure III.28: Chaleur nette de désorption des composés CA et MG

Figure III.29: Evolution d'entropie en fonction de la teneur en eau d'équilibre des composés MG et CA.

Figure III.30: Evolution de la chaleur de désorption en fonction de la différence d'isotropie des MG et CA

Figure III.31 : Calorimètre C80 (Stetaram)

Figure III.32: Evolution des capacités calorifiques des composés AX, AR et BC en fonction de la température

Figure III.33: Evolution des capacités calorifiques des composés CA et MG en fonction de la température

Figure III.34 : Evolution de la capacité calorifique calculée des fibres en fonction de la température

Figure III.35: Sonde utilisée pour les mesures de conductivités thermiques par la méthode dite de Hot-Disk

Figure III.36: Evolution de la conductivité thermique des composés AR et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

Figure III.37: Evolution de la conductivité thermique du composé AX en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

Figure III.38: Evolution de la conductivité thermique du MG et du CA en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

Figure III.39: Volume relatif d'un échantillon des composés AR et AX en fonction de la teneur en eau

Figure III.40: Volume relatif d'un échantillon du composé BC en fonction de la teneur en eau

Figure III.41: Volume relatif d'un échantillon des composés MG et CA en fonction de la teneur en eau d'équilibre

Figure III.42: Montage utilisé pour la détermination des modules d'élasticité

Figure III.43 : Variation du module d'Young des composés AX, AR et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre

Figure III.44: Variation du module de cisaillement des composés AX, AR et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre

Figure III.45 : Variation du module d'Young des composés CA et MG en fonction de la teneur en eau d'équilibre

Figure III.46 : Variation du module de cisaillement des composés CA et MG en fonction de taux d'humidité

Figure IV.1 : Représentation schématique des trois phases de séchage

Figure IV.2: Soufflerie de séchage du (LETTM)

Figure IV.3: Evolution temporelle de la teneur en eau réduite d'une monocouche du MG : Influence de la température de l'air

Figure IV.4: Evolution temporelle de la teneur en eau réduite d'une monocouche de MG : Influence de l'humidité relative de l'air.

Figure IV.5: Evolution temporelle de la teneur en eau réduite d'une monocouche d'échantillons de MG : Influence de la vitesse de l'air.

Figure IV.6: Evolution temporelle de la teneur en eau d'une monocouche d'échantillons du mélange argileux MG et du composite CA à $T=60^{\circ}\text{C}$

Figure IV.7: Evolution temporelle de la teneur en eau d'une monocouche d'échantillons des composés MG et CA à $T=80^{\circ}\text{C}$

Figure IV.8: Evolution de la vitesse de séchage par unité de surface d'échange d'un échantillon de MG en fonction de la teneur en eau

Figure IV.9: Evolution de la vitesse de séchage par unité de surface d'échange d'un échantillon de CA en fonction de la teneur en eau

Figure V.1 : Configuration du modèle physique : (a) orientation de l'échantillon dans la veine de séchage (b) domaine de résolution numérique

Figure V.2: Evolution temporelle de la teneur en eau moyenne et de la température au centre de l'échantillon

Figure.V.3. Distribution de la teneur en eau à $t = 900\text{s}$ et $t = 10800\text{s}$

Figure.V.4. Distribution de la température d'un échantillon de MG à $t = 900\text{s}$ et $t = 10800\text{s}$

Figure. V.5. Distribution de la contrainte (a- σ_{xx} , b- σ_{yy} , c- σ_{xy}) à $t = 900\text{s}$ du séchage

Figure. V.6. Distribution de la contrainte (d- σ_{xx} , e- σ_{yy} , f- σ_{xy}) à $t = 10800\text{s}$ du séchage

Figure. V.7. Contraintes normales dans les directions x et y en fonction du temps de séchage

Figure.V 8. Evolution de contrainte normale dans la direction y en fonction du temps avec les modèles viscoélastique et élastique

Figure VI. 1: Evolution temporelle de la teneur en eau moyenne et de la température au centre de l'échantillon

Figure.VI.2. Distribution de la teneur en eau à $t = 1800\text{s}$, $t = 9000\text{s}$ et $t = 18000\text{s}$

Figure.VI.3. Distribution de la température de l'échantillon à $t = 1800\text{s}$, $t = 9000\text{s}$ et $t = 18000\text{s}$

Figure VI.4: Evolutions temporelles de la pression interne dans l'échantillon à $T=60^{\circ}\text{C}$

Figure VI.5: Evolutions temporelles de la pression interne dans l'échantillon à T=80°C

Figure VI.6: Evolutions temporelles de la pression interne dans l'échantillon à différentes températures

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Applications industrielles d'argile rouge

Tableau I.2: Modèles des isothermes

Tableau II.1: Caractéristiques physiques des matières premières

Tableau II.2 : Composition chimique des composés argileux: AR, AX et BC

Tableau II.3 : Composition chimique du composé argileux MG

Tableau III. 1 : Les humidités relatives des différents solutions salines (Greenspan, 1977)

Tableau III.2 : Résultats du lissage des courbes des isothermes de désorption des différents composés argileux par le modèle GAB

Tableau III.3. Tableau III.3. Résultats du lissage des courbes des isothermes de désorption du composé CA par le modèle DENT

Tableau III.4. Résultats du lissage des courbes des isothermes de désorption du composé MG par le modèle GAB

Tableau III.5: Valeurs des diffusivités massiques des composés MG et CA pour différentes températures

Tableau III.6: Valeurs des diffusivités massiques des composés AX, AR et BC pour différentes températures

Tableau III.7 : Les valeurs de ΔG_{β} et du T_{β} des composés BC, AX et AR

Tableau III.8 : Les coefficients du retrait volumique des composés BC et AX

Tableau III.9 : Les coefficients du retrait volumique du composé AR

Tableau III.10 : Les coefficients du retrait volumique des composés CA et MG

Nomenclatures

a_w	Activité de l'eau	
c_l	Concentration du liquide	[kg.m ⁻³]
c_a	Concentration de l'air	[kg.m ⁻³]
c_v	Concentration de la vapeur	[kg.m ⁻³]
C_p	Capacité thermique massique	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
C_{pa}	Capacité thermique massique de l'air	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
C_{pl}	Capacité thermique massique du liquide	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
C_{pv}	Capacité thermique massique de la vapeur	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
$C_p^{éq}$	Capacité thermique massique équivalente	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
$D_v^{éq}$	Diffusivité hydrique équivalente en phase vapeur	[m ² . s ⁻¹]
h_i	Enthalpie massique de la composante i	[J.K ⁻¹]
HR	Humidité relative de l'air	[%]
K	Perméabilité intrinsèque	[m ²]
$K_l^{éq}$	Perméabilité équivalente en phase liquide	[m ²]
$K_v^{éq}$	Perméabilité équivalente en phase gaz	[m ²]
K_r	Perméabilité relative du produit	[m ²]
M_a	Masse molaire de l'air	[kg.mol ⁻¹]
M_v	Masse molaire de la vapeur	[kg.mol ⁻¹]
m_a	Masse de l'air	[kg]

m_e	Masse d'eau dans le produit humide	[kg]
m_g	Masse du gaz	[kg]
m_v	Masse de la vapeur d'eau	[kg]
m_s	Masse de matière sèche	[kg]
m_{vap}	Quantité d'eau évaporée par unité de volume et de temps	[kg.m ³ .s]
n_a	Flux d'air	[kg.m ⁻² .s ⁻¹]
n_l	Flux du liquide	[kg.m ⁻² .s ⁻¹]
n_v	Flux de la vapeur	[kg.m ⁻² .s ⁻¹]
n_g	Flux de la phase gaz	[kg.m ⁻² .s ⁻¹]
P	Pression	[Pa]
P_c	Pression capillaire	[Pa]
P_g	Pression totale de la phase gaz	[Pa]
P_{vap}	Pression de la vapeur	[Pa]
P_l	Pression du liquide	[Pa]
P_{vsurf}	Pression de vapeur à la surface	[Pa]
P_{vs}	Pression de vapeur saturante	[Pa]
P_{atm}	Pression atmosphérique	[Pa]
R	Constante des gaz parfaits	[J.mol ⁻¹ .k ⁻¹]
$r^{éq}$	Rayon équivalent des pores	[m]
t	Temps	[s]
T	Température	[C°]

u	Vitesse	$[m. s^{-1}]$
V	Volume	$[m^3]$
w_v^g	Fraction massique de la vapeur dans la phase gaz	
w_a^g	Fraction massique de l'air dans la phase gaz	
X	Teneur en eau base sèche	$[kg/kg]$
(x, y, z)	Variables d'espace	$[m]$

Lettres grecques

Φ_0	Porosité totale (à l'état sec)	
Φ_l	Fraction volumique de la phase liquide	
Φ_g	Fraction volumique de la phase gaz	
λ	Conductivité thermique du produit	$[W.K^{-1}.m^{-1}]$
ρ	Masse volumique	$[kg.m^{-3}]$
ρ_s	Masse volumique de la matrice solide	$[kg.m^{-3}]$
ρ_g	Masse volumique de la phase gaz	$[kg.m^{-3}]$
ν_g	Viscosité cinématique du gaz	$[m^2.s^{-1}]$
ν_l	Viscosité cinématique du liquide	$[m^2.s^{-1}]$
σ	Tension superficielle de l'eau liquide	$[m^2.s^{-1}]$
Δh_{tot}	Enthalpie totale d'élimination d'eau	$[m.N.m^{-1}]$
Δh_{des}	Enthalpie de désorption de l'eau	$[J. kg^{-1}]$
Δh_{vap}	Enthalpie de vaporisation de l'eau	$[J. kg^{-1}]$

Indices

0 Initial(e)

a Air

éq Equilibre

g Gaz

h Humide

l Liquide

v Vapeur

s Solide

Introduction générale

Introduction générale

Le contexte général de cette étude est d'optimiser les opérations unitaires de formulation et de séchage de cinq produits argileux : deux produits argileux naturels d'origine Tunisienne, une porcelaine fabriqué par **IMERYS** et deux produits commerciaux innovants commercialisés par **BIBLIONTEK**. L'étude est abordée sous deux approches complémentaires : l'étude expérimentale et la modélisation.

La principale préoccupation actuelle est l'amélioration de la qualité du produit fini. Dans cette optique, toutes les opérations du processus de fabrication doivent être exécutées avec le plus grand soin et parfaitement maîtrisées. La fabrication de ces produits est basée sur les propriétés de la matière première argileuse. Le séchage est une opération primordiale dans le processus de fabrication.

Pendant la phase de séchage, l'évacuation de l'eau de façonnage introduit inévitablement une variation des dimensions des pièces céramiques (retrait). Si ce retrait n'est pas homogène dans toute la masse de la pièce, il s'ensuit des déformations indésirables et même des fissurations qui, si elles dépassent un certain seuil, rendent les produits impropres à la distribution. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en place une modélisation prédictive de ce comportement lors du séchage.

L'identification des minéraux, la mise en forme et la caractérisation physique des produits argileux permettent de comprendre les phénomènes physiques qui se produisent dans les produits argileux de grande diffusion lors du séchage.

Pendant ces dernières années, vu l'augmentation du prix de l'énergie, des contraintes plus strictes sur la qualité, la pollution et la sécurité ont été imposées. Pour satisfaire ces exigences, améliorer le rendement énergétique et baisser le prix de revient du produit final, un effort de recherche théorique à l'échelle du laboratoire est constamment nécessaire.

Ainsi, des modèles physiques de séchage pour des produits saturés et non saturés sont implémentés numériquement. Les différentes propriétés, sous forme de constantes ou des corrélations prédictives seront utilisées pour alimenter les modèles développés. Le modèle mis en œuvre, devrait être validé sur la base des données expérimentales des produits étudiés. Il sera ensuite utilisé comme outil de prédiction du comportement hydro-thermo-mécanique

des produits argileux de grande diffusion en vue de l'optimisation énergétique de leurs procédés de formulation et de séchage.

Cette étude a été abordée selon 6 chapitres complémentaires :

✓ Le premier chapitre est consacré à quelques généralités sur les matières premières argileuses, leurs domaines d'applications, leurs répartitions régionales, particulièrement, en Tunisie et le comportement de ces matériaux au cours du séchage. Nous présentons aussi dans ce chapitre les étapes importantes des procédés industriels lors de la fabrication des céramiques et des matériaux silicatés de grande diffusion.

✓ Le deuxième chapitre est réservé à la caractérisation des matières premières de deux composés argileux tunisiens (AX et AR), d'un composé argileux (BC) et de deux composés innovants commercialisés par la société **BIBLIONTEK**: un mélange argileux (MG) et un composite argilo-cellulosique (CA). Une grande partie de ce chapitre est consacré aux différentes méthodes de caractérisation des matières premières, notamment la granulométrie, la masse volumique, la porosité totale, la surface spécifique (BET), la composition minéralogique, l'étude de la microstructure et le comportement en température. Ces différentes caractéristiques sont nécessaires pour bien maîtriser les caractéristiques physico-chimiques de chaque composé.

✓ Les caractérisations expérimentales hydrique, thermique et mécanique des produits étudiés a nécessité un troisième chapitre. Elles consistent à déterminer les propriétés de transfert et d'équilibre thermodynamique (les isothermes de désorption, la chaleur isostérique, la différence d'entropie, la diffusivité hydrique, la masse volumique apparente, la capacité calorifique et la conductivité thermique) et les propriétés mécaniques (le coefficient de contraction hydrique, le module d'Young et le module de cisaillement).

Des corrélations prédictives de ces propriétés en fonction de la teneur en eau moyenne et/ou de la température seront utilisées dans les simulations numériques.

✓ Le quatrième chapitre est dédié à l'établissement des cinétiques de séchage, de deux composés innovants commercialisés par **BIBLIONTEK** : un mélange argileux (MG) et un composite argilo-cellulosique (CA) sous forme de monocouche d'échantillons ou en

échantillons individuel, à différentes températures sèches, humidités relatives et vitesses de l'air.

✓ Le cinquième chapitre présente un modèle hydro-thermo-mécanique 2D d'un produit déformable saturé d'eau lors du séchage convectif. La partie hydro-thermique du modèle consiste en une équation de diffusion/convection de l'eau liquide et une équation de conduction/convection de chaleur, couplée par la vitesse de contraction de la phase solide, qui représente l'effet du retrait. La partie mécanique du modèle est basée sur la loi de Maxwell généralisée en déformation plane avec un retrait hydrique isotrope. Le module élastique de relaxation est une fonction de la teneur en eau et du temps, représentée par la série du Prony à deux termes. Les conditions aux limites imposées sont de type convectif pour le modèle hydro-thermique et de contrainte extérieure nulle pour le modèle mécanique. Le modèle est implémenté numériquement sur un maillage mobile, pour prendre en compte la déformation du produit en cours de séchage. Le modèle a été appliqué à un échantillon du mélange argileux (MG). Les variables d'état simulés sont la température, la teneur en eau, la contrainte mécanique (viscoélastique) ainsi que la taille et la forme géométrique de l'échantillon. La distribution spatio-temporelle de la contrainte viscoélastique a été interprétée en terme de risque de fissuration du produit lors du séchage.

✓ Le dernier chapitre est dédié à l'établissement d'un modèle hydro-thermique spécifique à un produit capillaro-poreux non saturé et hygroscopique. Dans ce modèle les transferts de matière sont générés par les migrations capillaires et advectives de l'eau liquide, la diffusion-advection de la phase gazeuse. Les transferts thermiques sont générés par la conduction-advection de la chaleur. Le modèle est appliqué à un échantillon de composite argilo-cellulosique. L'objectif était de simuler en 2D, la distribution de la teneur en eau, de la température et de la pression totale (air plus vapeur) de la phase gazeuse. L'endommagement mécanique du produit, qui a été supposé conditionnée par la surpression interne de phase gazeuse, a été évalué en cours du procédé.

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1.Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à présenter quelques généralités sur les matières premières argileuses, leurs domaines d'applications, leurs répartitions régionales, particulièrement, en Tunisie et le comportement de ces matériaux au cours du séchage, une étape importante des procédés industriels relatifs à la fabrication de céramique et/ou de matériaux silicatés de grande diffusion.

Pour une formulation donnée, la fabrication de produits à bases de matières argileuses comporte en général trois phases importantes : la mise en forme, le séchage et la consolidation à $T < 200^{\circ}\text{C}$ (prise hydraulique, géomatériaux.....) ou à $T > 800^{\circ}\text{C}$ (cuisson).

Les **matériaux argileux consolidés à $T > 800^{\circ}\text{C}$** sont appelés des céramiques silicatés : rappelons que le terme céramique a trait à l'ensemble des objets à base de composés inorganiques dont la consolidation résulte d'un traitement thermique relativement à haute température. Au cours de ce traitement se produit le frittage ou la céramisation. Au cours d'une cuisson à une température plus ou moins élevée, des transformations physico-chimiques irréversibles leur confèrent une dureté caractéristique (**Djangang et al, 2008 ; Ngon Ngon et al, 2012**). Ce terme ne s'applique donc pas lorsque seule l'opération de séchage, même très prolongée, est mise en œuvre. Un matériau céramique est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique. Les objets en céramique sont réalisés par solidification à haute température d'une pâte humide plastique (verres minéraux), ou frittage (agglutination par chauffage) d'une poudre sèche préalablement comprimée, sans passer par une phase de liquification totale (céramiques polycristallines) ; par assimilation, on désigne sous le terme « céramique » les objets ainsi fabriqués.

Les **matériaux consolidés à $T < 200^{\circ}\text{C}$** sont essentiellement constitués de géomatériaux, de composites argilo-cellulosiques, de matériaux cimentaires. Par ailleurs, les secteurs aussi divers et variés que la construction, la pharmacologie, le cosmétique et l'agro-alimentaire représentent des domaines majeurs d'utilisation des argiles dans de telles conditions. Les transformations physico-chimiques qui permettent d'assurer la consolidation impliquent des réactions pouzzolaniques et/ou de polycondensation (composés « géomimétiques », géopolymères, etc) (**Lecomte-Nana et al., 2012 ; Betranhandy, 2005**) ; des phénomènes de

physisorption et de chimisorption (émulsions, gels, peintures ...) (**Ren et al., 1995 ; Wilfrid, 1997 ; Monique Tohoué, 2009**).

I.2. Généralités sur les matériaux minéraux argileux

I.2.1. Matières premières argileuses

Les argiles sont des minéraux issus de la décomposition de roches. Il s'agit de matières premières hétérogènes à différentes échelles.

A l'échelle macroscopique, elles sont souvent associées à d'autres minéraux (quartz, feldspath...). A l'état naturel, une argile est rarement composée d'un seul minéral. Ainsi, elle correspond souvent à un mélange de phyllosilicates. Il y a, de plus, de nombreux minéraux associés comme les carbonates (dolomite, giobertite, sidérite, calcite, aragonite...), la silice (quartz, cristobalite, tridymite), des oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diaspore, boehmite...) ou encore des minéraux ferrifères (lépidocrocite, maghémite...). Le terme argile désigne donc un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux secondaires ainsi que des impuretés.

A l'échelle microscopique, la plupart des minéraux argileux présentent une structure en feuillet (**figure I.1**). Chaque feuillet est constitué par une superposition consécutive de couches tétraédriques (T) majoritairement siliceuses et de couches octaédriques (O) majoritairement alumineuses ou magnésiennes. Les phyllosilicates sont classés en deux grandes familles selon la constitution de leur feuillet élémentaire : la famille des phyllosilicates TO (kaolinite) et la famille des phyllosilicates TOT (smectites, illites, chlorites). L'épaisseur des feuillets élémentaires est d'environ 0,7 nm pour la famille TO et de 1 ou 1,4 nm pour la famille TOT. Ce dernier aspect se justifie par la possibilité de substitutions cationiques au sein des couches tétraédriques et/ou octaédriques par Al^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ , ... Ce qui engendre des déficits de charge électrique au niveau du feuillet élémentaires. La compensation de ce déficit de charge est alors assurée par des cations interfoliaires avec des degrés d'hydratation variables d'où la capacité supplémentaire d'expansion de certains phyllosilicates TOT.

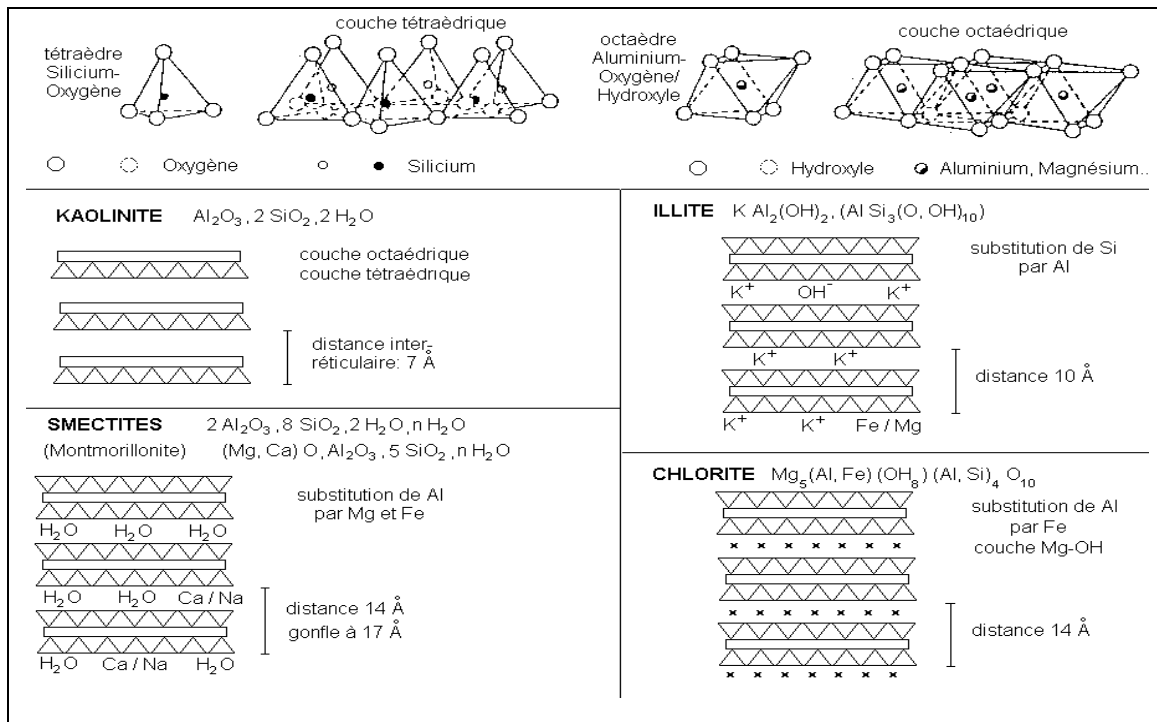


Figure I.1 : Structure des minéraux argileux (Morel (1996))

I.2.2. Utilisation des matériaux minéraux argileux

I.2.2.1. Céramiques silicatés

Il existe plusieurs catégories de céramiques silicatés (Beurdeley et al., 1974):

- LA CERAMIQUE DOMESTIQUE : principalement la poterie, l'une des plus anciennes formes de céramique, antérieure au travail des métaux, qui utilise les terres argileuses comme matériau de base.

-LA CERAMIQUE POUR LE BATIMENT : elle comporte :

*Les carreaux de faïence ou de grès employés dans les travaux de carrelage (murs/sols).

*Les produits de maçonnerie : briques, tuiles, éléments de parement ou de couverture en terre cuite.

LA CERAMIQUE FINE : qui concerne l'art de table et peut parfois avoir la fonction utilitaire pour se centrer sur la valeur décorative ou esthétique ;

LA CERAMIQUE TECHNIQUE: particulièrement développée au XXe siècle, et qui utilise des formulations mixtes des matériaux à base d'argile de haute pureté, d'oxydes, de carbures, de nitrures, etc.

a) Céramiques décoratives

L'argile est un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Pétrie avec de l'eau, elle donne une pâte plastique qui peut être facilement moulée ou mise en forme. La fabrication d'une poterie commence par le mélange des terres (argile, marne, silice). Les matériaux sont malaxés, soit manuellement (foulage), soit mécaniquement. La pâte obtenue est conservée au repos (pourrissage) durant une période qui varie de quelques semaines à quelques mois.

L'art de la poterie fut introduit en Tunisie par les Phéniciens. Et les potiers de Djerba, et plus particulièrement de Guellala (**figure I.2**), sont à l'origine de la poterie tournée, fabriquée dans des ateliers à demi enfouis sous terre dans cette région au sol très argileux.



Figure I.2 : Exemples des objets de poterie: Guellala - capitale de la poterie à Djerba-Tunisie

b) Céramiques pour les bâtiments

Depuis des milliers d'années, l'humanité se fie à l'argile comme matériau de construction car elle est utilisée sans devoir y apporter beaucoup d'énergie ou de processus chimiques, elle est tout naturellement un bon matériau de construction. L'argile absorbe l'humidité et la restitue tout naturellement. L'argile est résistante et se répare aisément. Dans le domaine de la

restauration des monuments, contrairement aux nouveaux matériaux de construction moderne, l'argile permet de conserver de vieux colombages. Elle absorbe l'humidité excédentaire du bois et donc, garde les poutres bien sèches. Grâce à leurs caractéristiques techniques : résistance mécanique, sécurité d'utilisation, isolation acoustique et thermique, sécurité en cas d'incendie, les produits de terre cuite souvent à base d'argile rouge assure la durabilité des ouvrages dans les domaines des logements collectifs, immeubles tertiaires, bâtiments industriels ou maisons individuelles (**tableau I.1**).

Tableau I.1 : Applications industrielles d'argile rouge

La brique mono-mur	La brique perforée porteuse	Les briques de parement	Les plaquettes de parement
			
<p>La réalisation des murs porteurs de maisons individuelles et de bâtiments d'habitation collective.</p>	<p>L'élévation des murs, tout en leur conférant l'aspect esthétique de la brique apparente.</p>	<p>La réalisation des murs de maisons individuelles.</p>	<p>La réalisation de la finition des murs de maisons individuelles et de bâtiments d'habitation collective</p>

Tout le monde s'accorde aujourd'hui sur le fait que l'analyse des performances d'un matériau doit porter sur l'ensemble de son cycle de vie. Les bonnes performances thermiques d'une maçonnerie de briques peuvent apporter de substantielles économies d'énergie (réductions d'émission de CO₂), et de coût relatifs au bâtiment et contribuer à limiter l'impact des bâtiments sur l'environnement.

c) Art de la table

Les produits destinés à l'art de la table (assiettes, tasses, plats, etc.) sont majoritairement réalisés en porcelaine grâce à la valeur ajoutée relative à sa blancheur et à ses propriétés de translucidité (décor artistique). Les techniques de fabrication de la porcelaine atteignent leur perfection en Chine au XII^e siècle, et, en France, à Limoges au XIX^e siècle (**Li, 2006**). Elle est principalement composée d'un mélange, dont la fabrication est débutée au XIII^{ème} siècle,

de quartz, de feldspath^{N 1} et de kaolin, additionnée d'argile à pipe (ball clay) afin d'augmenter sa plasticité. Le quartz et le feldspath sont réduits en poudre sous l'action de meules en granit, puis moulus au sein d'un cylindre en rotation contenant des galets et de l'eau. Le feldspath permet d'abaisser le point de vitrification de la porcelaine lors de la cuisson.

La porcelaine de Limoges, est bien reconnue au niveau mondial pour sa qualité. En effet grâce à la découverte du gisement de Saint-Yrieix-la-Perche, proche de Limoges, en 1767 par, semble-t-il, le chirurgien Jean-Baptiste Darnet² (**Borderie, 2010 ; Queneau et al., 2009**). C'est à ce gisement que Limoges doit d'être la capitale de la porcelaine en France.

La porcelaine se distingue des autres céramiques que sont la terre cuite, la faïence et le grès par la blancheur, la translucidité, l'imperméabilité, la dureté et la sonorité de sa matière. Sa pâte est principalement composée de 3 matières premières :

- **Le kaolin** (haute colline en chinois) élément de base de la porcelaine (55%), c'est une argile plastique très pure et très blanche ;
- **Le quartz** (20%) : matière dégraissante, permet la tenue des pièces au feu ;
- **Le feldspath** (25%) : élément fondant, assure la vitrification du mélange.

I.2.2.2. Domaines diversifiés

De par leurs propriétés d'adsorption préférentielle, certaines argiles permettent de réaliser la dépollution sélective de fluides d'où l'intérêt marqué concernant l'impact environnemental de tels produits. Les argiles servent également de charges minérales pour les peintures et les polymères en vue de modifier les propriétés rhéologiques et/ou mécaniques des produits finaux par rapport aux applications visées. Par exemple, des chercheurs en science des matériaux travaillent sur l'intégration d'argile dans des polymères, car les plaquettes d'argiles peuvent produire un renforcement mécanique (déviation des fissures dans les polymères (**Khodja, 2010**)).

Les argiles se retrouvent aussi dans les pharmacies, parapharmacies et magasins spécialisés, pures ou intégrées à toutes sortes de produits prêts à l'emploi : cataplasmes, pâtes dentifrices, masques de beauté, pansements gastriques ou cutanés...

^{N 1} d'où l'appellation courante de porcelaine feldspathique ou porcelaine dure, par opposition à la porcelaine tendre phosphatique.

² qui signale à un apothicaire l'existence de terre blanche utilisée par sa femme pour faire sa lessive



Figure I. 3 : Exemples des applications cosmétiques des argiles

Les propriétés biophysiques des matériaux argileux ont permis leur utilisation dans de nouvelles applications cliniques. Avec le développement croissant de nouveaux produits, il est important pour le clinicien de connaître leur classification et de comprendre les facteurs qui vont conduire au succès ou à l'échec de la réalisation prothétique (**Poujade, 2004**).

I.2.3. Composites argileux-fibres végétales

Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications (**Sedan, 2007**). L'usage des fibres végétales en tant que renforts au sein de matériaux composites connaît un essor exponentiel depuis les années 2000. Les avantages sont nombreux d'un point de vue environnemental aussi bien qu'économique ou social. Les fibres végétales sont renouvelables par culture et biodégradables (**Baley, 2004**). Ces fibres végétales proviennent en général : des poils séminaux de graines (coton, kapok) ; des tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ramie) ; de feuilles (sisal), de troncs (chanvre de Manille) et d'enveloppes de fruits (noix de coco). Le choix d'une plante à fibres se fait en fonction des propriétés mécaniques des fibres et de leur disponibilité, mais aussi en fonction des possibilités de valorisation de l'ensemble des co-produits (bois, feuilles, graines, racines). Les produits composites à base de fibres naturelles sont donc plus faciles à recycler et, si leur matrice est biodégradable (biopolymère), après broyage ils sont compostables (**Baley et al., 2005**; **Bodros et al., 2007**). Il faut considérer que les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont en cours de développement ; leurs applications sont encore limitées mais ils

seront amenés à jouer un rôle dans l'industrie future, notamment dans le domaine de la construction et de la conservation (objets précieux et héritages patrimoniaux).

D'une manière générale, l'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matériaux composites se justifie (Baley, 2004) par différentes raisons dont deux principales :

- valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés,
- développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur l'environnement.

I.3. Répartition régionale de la matière première argileuse en Tunisie et ses domaines d'utilisation

La Tunisie connaît un artisanat ancien et notoire de la céramique. L'exploitation de la pâte d'argile remonte ainsi à l'époque du Néolithique. Elle s'est enrichie par la suite grâce à l'apport des civilisations punique, romaine, chrétienne, musulmane, turque, persane et italienne que la Tunisie a connu. Les objets typiques des civilisations antiques étaient la lampe à huile ou l'amphore dont les archéologues peuvent suivre les évolutions pour les périodes punique et romaine : le modelage, la cuisson et le décor des poteries sont demeurés primitifs. Les lignes, les points, les traits ciliés, les dents de scie, les croix, les losanges sont autant de motifs qui rappellent les tatouages et tissus ruraux.

La Tunisie recèle des plusieurs variétés d'argiles à usage divers et varié (céramique fine, produits réfractaires, produits rouges, tuiles, etc.), mais qui restent mal exploités. Les principaux gisements argileux du pays se situent dans les régions suivantes :



Figure I.4 : Répartition régionale de la matière première argileuse en Tunisie

REGION DU NORD : le Kef, Jendouba, Béja, Bizerte, Nabeul et Ben Arous

* **TAJEROUINE** (Gouvernorat du Kef) : Ce sont des argiles relativement riches en alumine (jusqu'à 22% en masse) de couleur grise ou brune. Elles sont utilisées pour la fabrication de biscuits pour faïences.

***TABARKA** (Gouvernorat de Jendouba) : Un gisement d'argile kaolinique se situe à 8 km à l'Est de la ville de Tabarka. Elles sont utilisées initialement pour la fabrication de produits rouges puis étendues à d'autres utilisations telles que les biscuits pour faïences, produits semi-porcelaines, poterie etc. Ces argiles de couleur « gris clair » à blanchâtre sont riches en alumine avec notamment des proportions massiques de 19 à 28% d' Al_2O_3 .

* **BEJA** : Les argiles de Béja sont utilisées actuellement dans la fabrication de produits rouges. Le taux d'alumine moyen de ces argiles est de 15% en masse. Elles se présentent en trois bandelettes différentes :

- Argiles sablonneuses de couleur jaune au niveau supérieur.
- Argiles sablonneuses de couleur marron au niveau intermédiaire.
- Argiles plastiques de couleur noire au niveau inférieur.

* **MENZEL JEMMIL - KHETMMINE** (Gouvernorat de Bizerte)

Ce sont des argiles communes qui ne sont utilisées que pour l'industrie des produits rouges (terre cuite). Elles sont pauvres en Alumine (environ 12% en masse)

* **SAJNANE** (Gouvernorat de Bizerte)

Ces argiles sont exploitées par certaines faïenceries du fait de leur teneur moyenne en alumine (19% en masse). Elles sont de couleur blanchâtre dans la région Ouest et grisâtre dans le secteur Est.

* **NABEUL**

La région recèle plusieurs variétés d'argiles avec des teneurs en alumine variant de 16 à 19% en masse. L'utilisation de ces argiles est très diversifiée : biscuits pour faïences, produits semi-porcelaine, poterie, produits rouges.

* **MORNAG** (Gouvernorat de Ben Arous)

Ces argiles se présentent sous forme d'épaisses masses argileuses intercalées entre des bancs de grès plus ou moins tendres. Elles sont de couleur jaune, marron, grise ou verte avec des tâches d'oxydes de fer par endroit. Du fait de leur composition, ces argiles ne sont utilisées que pour la fabrication de produits rouges.

REGION DU CENTRE : Monastir

* **ZAREMDINE** (Gouvernorat de Monastir)

La masse argileuse la plus importante apparaît à la surface au cœur du pli de Zaremdine dans la région d'Oum Douil et se présente sous forme d'épaisses séries sédimentaires formées par des alternances argilo sableuses. Elle renferme des argiles ayant des teneurs en alumine variant entre 14 et 17%. Une seconde série argilo sablonneuse de couleur brune se situe sur

les flancs occidentaux et orientaux du pli. Ces argiles sont utilisées presque exclusivement dans la fabrication de produits rouges.

REGION DU SUD : Sfax, Gafsa et Médenine

* **TEJRA** (Gouvernorat de Médenine) : Ces sont des argiles Limoneuses plastiques de couleur rouge, riches en oxyde de fer, leur taux d'alumine moyen est de 16 à 17% (massique).

* **AGAREB** (Gouvernorat de Sfax) : Les argiles d'Agareb présentent des formations en couches superposées alternant avec des couches sablonneuses. Ces argiles sont de couleur brunâtre avec des tâches verdâtres et contiennent un taux d'alumine voisin de 11% en masse. Elles sont utilisées particulièrement dans la fabrication de produits rouges.

***BASSIN DE GAFSA** (Gouvernorat de Gafsa) : Des formations argileuses ont été mises à jour récemment dans cette région avec des réserves très importantes. Un premier gisement se trouve à Mdhilla, à 15 km au Sud Est de Gafsa et présente une teneur moyenne en alumine de 18% en masse, avec des réserves estimées à 100 Millions de tonnes. Quant au deuxième gisement se situe à Jebel Sidi Aïch à 54 Km au Nord Est de Gafsa et présente une teneur en alumine variant de 20 à 24% en masse, avec des réserves estimées à 12 millions de tonnes. Les gisements de cette région ne sont pas encore exploités. D'autres gisements moins bien étudiés/connus se trouvent dans les Gouvernorats de Zaghouan, Nabeul (Ain T'borsok), Ben Arous (Fouchana), Gabès (El Hamma), etc.

I.4. Séchage des matériaux minéraux

I.4.1. Généralités sur le séchage

Le séchage est une opération unitaire ayant pour but d'éliminer un liquide imprégnant un solide, ce liquide étant généralement de l'eau. Les méthodes conventionnelles de séchage impliquent le départ du liquide par évaporation. Cependant, la technique de séchage dépend souvent de la forme ou de l'état physique du produit à sécher (**figure I.5**). Ce procédé s'effectue dans la majorité des cas par voie thermique. Cette opération nécessite un apport thermique important pour amener l'eau à se retirer du produit et pour assurer le transfert de masse. L'apport de chaleur sous pression atmosphérique peut se faire de différentes manières:

• **Par rayonnement** : les techniques d'énergies radiantes (UltraViolet, InfraRouge, Hautes Fréquences, Micro-Ondes) permettent d'assurer, lorsque le produit le permet, un séchage de très bonne qualité et de réduire considérablement les dépenses liées au poste énergie. Des utilisations souples et précises, elles peuvent également être combinées à d'autres modes de transfert d'énergie (air chaud, conduction) ou sous certaines conditions de température ou de pression (séchage sous vide).

• **Par conduction** : le transfert thermique se fait dans ce cas de proche en proche, par contact du produit avec une paroi chauffée.

• **Par convection** : c'est le mode de transfert le plus utilisé car il permet un transfert simultané de chaleur et de masse (vapeur issue du produit). Le fluide sécheur utilisé habituellement est soit l'air chaud, soit la vapeur d'eau surchauffée. Au contact du produit à sécher, la vapeur qui n'est pas saturée en eau se refroidit en cédant une partie de sa chaleur sensible, évaporant ainsi l'eau contenue dans le produit. Ce procédé ne convient pas aux produits sensibles à une très grande chaleur, mais se révèle avantageux pour ceux qui sont gorgés d'eau ou peu sensibles à l'oxydation.

Technique	Produit liquide	Produit pâteux	Produit Pulvérulent et granulaire	Produit fibreux	Produit plan	Produit en bande	Produit en forme et en morceaux
Atomisation							
Sécheur Tunnel							
Etuve de séchage							
Tambour rotatif							
Sécheur flash							
Lit fluidisé							
Sécheur à bandes							
Sécheur silo							
Cylindre chauffant							
Sécheur à palette/vis							
lyophilisation							

Figure I.5 : Principaux procédés de séchage thermique rencontrés

I.4.2. Interactions eau-solide

Les isothermes de désorption-adsorption sont des moyens utilisés pour caractériser l'interaction eau-solide dans les produits hygroscopiques : Elles sont caractéristiques de nombreuses interactions qui ont lieu à l'échelle microscopique entre le solide et les molécules d'eau. En effet, il s'agit de la teneur en eau liée qui, par opposition à l'eau libre, est définie comme l'eau adsorbée physiquement en couche multimoléculaire par des forces du type Van der Waals ou de nature électrostatique au niveau des parois de la structure. Dans le domaine du séchage, ces courbes aident à préciser les conditions de stockage et permettent d'évaluer la chaleur nette de désorption. Il existe une littérature abondante sur les isothermes de désorption de nombreux produits hygroscopiques, parmi lesquelles nous pouvons retenir les travaux de **Mihoubi (2004)** et **Chemkhi (2008)** pour le cas de l'argile, et **Crausse (1996)** pour le béton cellulaire autoclavé.

I.4.2.1. Forme générale des isothermes de sorption

L'activité de l'eau a_w dans le produit est définie comme étant le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau à la surface du produit (P_{vp}) avec la pression de vapeur de l'air saturé (P_{vs}).

$$a_w = \frac{P_{vp}}{P_{vs}} \quad (I.1)$$

Cette grandeur, dépend principalement de la teneur en eau et de la température du produit.

La concentration de l'eau dans le matériau, peut être décrite par la teneur en eau base sèche, qui présente l'avantage d'être facilement mesurable à partir des masses de l'échantillon humide et sec. Cette grandeur varie linéairement avec la quantité d'eau dans le produit et elle ne nécessite pas la connaissance du volume du produit (contrairement à la fraction massique).

L'expression de la teneur en eau base sèche est donnée par :

$$X = \frac{m_e}{m_s} = \frac{m - m_s}{m_s} \quad (I.2)$$

où m_e est la masse d'eau dans le produit humide, m est la masse du produit humide à l'instant t et m_s est la masse de sa matière sèche.

A l'équilibre, cette grandeur peut être définie par la relation suivante :

$$X_{\text{éq}} = \frac{m_{\text{éq}} - m_s}{m_s} \quad (\text{I.3})$$

$m_{\text{éq}}$ est la masse du produit humide à l'équilibre et m_s est la masse de sa matière sèche.

La courbe représentant, pour une température donnée, la variation de la teneur en eau d'équilibre du produit en fonction de l'activité de l'eau ou de l'humidité relative du milieu est appelée :

- **Isotherme de désorption** si le produit de départ est saturé en eau.

- **Isotherme d'adsorption** si le produit de départ est sec.

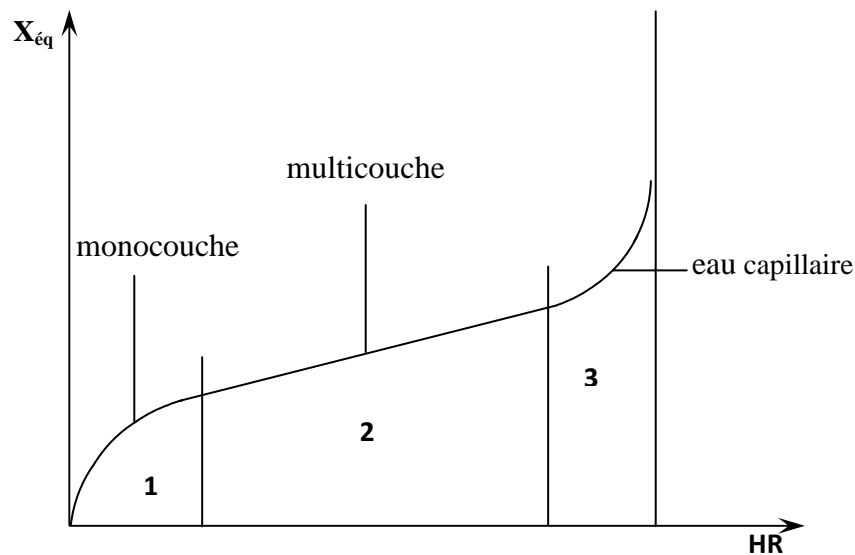


Figure I.6 : Différentes zones des isothermes

Les isothermes d'adsorption-désorption présentent en général trois zones, chacune correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit (**figure I.6**). Les courbes d'adsorption sont en général différentes des courbes de désorption, car le phénomène n'est pas parfaitement réversible. Il y aura des modifications de structure et de porosité lors du séchage (désorption) ou de l'humidification (adsorption), d'où l'observation d'un phénomène d'hystérésis entre ces deux courbes.

Zone 1 : constitution d'une monocouche moléculaire d'eau à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est

dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface (état similaire à celui d'un solide). Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

Zone 2 : adsorption des molécules d'eau supplémentaires sur la monocouche initiale. L'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

Zone 3 : les molécules d'eau présentes à ce stade sont à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau.

De nombreux modèles ont été développés pour la prédiction de la dépendance entre la teneur en eau du produit à l'équilibre, l'activité de l'eau et la température (**tableau I.2**). Ces modèles permettent une interprétation physique du phénomène de sorption.

Tableau I.2: Modèles des isothermes

Auteurs	Modèle	Paramètres	Zone
Langmuir	$X = X_{12} \frac{C(HR)}{1+HR}$ (Delgado et al., 2002)	C X ₁₂	Zone 1
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$X = X_{12} \frac{C(HR)^{1-(n-1)HR^n + nHR^{n+1}}}{1-HR + (C-1)HR - C HR^{n+1}}$ (Lashanis et al., 2003)	C X ₁₂ n : nombre de couches	Zone 2
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$\frac{(HR)}{(1-HR)X} = \frac{1}{CX_{12}} + \frac{C-1}{CX_{12}}HR$ (Mathlouthi, 2001)	C X ₁₂ n = 1 ; HR ² négligé	Zone 1
Guggenheim-Anderson-Boer (GAB)	$\frac{X_{12}(HR)CK}{(1-(HR)K)(1+(HR)CK - HRK)}$ (Mercier et al., 1996)	$C = C_0 \exp\left(\frac{H_l - H_m}{RT}\right)$ $K = K_0 \exp\left(\frac{H_l - H_q}{RT}\right)$ X ₁₂	Courbe complète
Harkings	$HR = \exp\left(K - \frac{n}{X^2}\right)$ (Mujumdar, 1987)	K n	Courbe complète

Smith	$HR = 1 - \exp\left(\frac{K - X}{n}\right)$ (Nadeau, 1995)	K n	Courbe complète
Henderson	$HR = 1 - \exp\left(-A(T + B)X^C\right)$ (Wifrid, 1997)	A, B, C	Courbe complète
Oswin	$HR = \left[1 + \left(\frac{A + BT}{X}\right)^C\right]^{-1}$ (Skaar, 1988)	A B C	Courbe complète
Chung	$HR = \exp\left[\frac{K}{RT} \exp(-nX)\right]$ (Tsami et al., 1988)	K n	Courbe complète

Les travaux des littératures **Mihoubi (2004)** et **Chemkhi (2008)** montre que le modèle GAB, développé par **Guggenheim (1966)**, **Anderson (1946)** et **De Boer (1968)** est le modèle théorique adopté pour les produits argileux.

I.4.3. Retrait-déformations-contraintes

Le séchage est un phénomène contrôlé principalement par les propriétés internes de transfert de matière, mais également par les caractéristiques externes relatives à l'évaporation à la surface. Ces phénomènes sont définis dans la littérature comme transfert de chaleur et de masse intervenant dans le produit ainsi qu'à sa surface, c'est-à-dire dans la couche limite. Le processus de séchage mène inévitablement au développement de gradients de température et de teneur en eau dans le produit, ce qui en retour mène au développement des gradients de retrait (donc des gradients de déformation). **Hawlder et al., 1999** ont considéré un changement de régime en cours du séchage. Ils ont supposé qu'au début du séchage, l'eau s'évapore à la surface du matériau. Une fois que la teneur en eau de surface a atteint sa valeur d'équilibre, un front d'évaporation se forme et se déplace lentement dans le produit, divisant le matériau en une région sèche et une région humide ayant différentes propriétés physiques et différents mécanismes de transfert. L'effet du retrait a été pris en compte dans les équations de transfert internes et les conditions aux limites par l'intermédiaire de la vitesse de contraction de la phase solide. Dans cette étude, une distribution linéaire et quadratique de la vitesse de retrait ont été adoptées.

Ce retrait ou cette déformation est la conséquence d'une évolution de la structure solide qui comble les espaces laissés par le liquide évaporé. Cette contraction de la structure solide provoque aussi la variation de ses propriétés thermiques et mécaniques.

I.4.4. Variation des propriétés mécaniques au cours du séchage

Le matériau étant caractérisé par des propriétés mécaniques intrinsèques, les gradients de température et surtout d'humidité se traduisent par l'apparition de contraintes qui perturbent le retrait en l'écartant de sa valeur maximale. **Misra et al (2002)** ont montré qu'il est indispensable d'optimiser l'évolution de la température et de l'humidité relative afin de contrôler le retrait au cours le séchage, pour éviter le risque de fissuration et de déformation. Le retrait est d'autant plus perturbé que la vitesse de séchage est élevée (**Jomaa, 1991; Violaz et al., 2002**). En effet, les gradients de teneur en eau augmentent avec la vitesse de séchage, les contraintes générées deviennent plus intenses : le matériau oppose alors plus de résistance à sa contraction. Le cas extrême de résistance à la contraction correspond à l'apparition de fissures afin de relaxer ces contraintes et libérer l'énergie mécanique emmagasinée (**Chemkhi, 2008; Pourcel et al., 2007**). Dans ce contexte **Kowalski et al (2002)** ont montré que, le niveau de contrainte qui est initialement nul, augmente rapidement au début de séchage à cause de l'augmentation du gradient d'humidité dans le produit, puis passe par un maximum et diminue par la suite, quand le gradient d'humidité au sein du produit devient faible. Ce modèle est appliqué dans le cas du séchage convectif d'un échantillon cylindrique de kaolin.

Potter et al, (2003) ont expliqué les origines de l'apparition de fissures dans la porcelaine et ont essayé de les corrélérer avec la teneur en eau résiduelle, en utilisant la méthode d'imagerie par rayons X. Des échantillons de pâte de porcelaine humide ont été extrudés à travers des filières de 30 et 50 mm de diamètre. Les échantillons ont été placés dans un four transparent aux rayons X tout en séchant à température constante et à faible humidité relative. Le temps de l'apparition de fissures a été corrélé à la température. Il a été trouvé une teneur en eau du produit critique en dessous duquel la fissuration a commencé à se produire. La table de séchage, qui fournit une limite pour les paramètres du processus qui empêchent la fissuration a été construite. Il en résulte donc que lors du séchage d'une pièce de céramique, les différentes sections peuvent avoir des limites de paramètres de sécurité très différentes. De ce fait, le process de séchage doit être conçu de telle sorte que toutes les sections du produit considéré soient maintenues au sein de leurs zones respectives de sécurité.

Le module d'Young est le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif). Cette valeur reste constante, tant que la déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. En particulier, le comportement des matériaux minéraux, sera plus complexe, avec l'ajout de l'eau : la cohésion de particules minérales diminue au fur et à mesure que l'eau s'adsorbe.

En 2007, **Pourcel et al** ont montré que les modules d'élasticité du gel d'alumine augmentent de façon exponentielle pendant le séchage dans la zone de retrait idéal. La dépendance des propriétés mécaniques et de retrait met en évidence un fort couplage hydro-mécanique développé au cours du séchage. **Khalili (2014) et Augier (2002)** ont montré qu'en partant d'un produit avec une teneur en eau élevée, le module d'Young augmente rapidement avec la diminution de la teneur en eau, puis il devient plus constant pour des faibles teneurs en eau (**figure I.7**). Ils ont montré aussi que la variation des modules d'élasticité de ce type de produits est ainsi liée au retrait des produits lors du séchage. En effet la stabilisation de ces modules correspond à la fin de retrait.

Les modules d'élasticités dépendent aussi de la température de séchage. **Agathon et al (2011)**, ont mesuré le module élastique (G'), le module visqueux (G'') et la rigidité de boues ($G^* = G' + G''$) à deux températures différentes de séchage (40 et 105°C), pour déterminer la gamme de teneur en matière sèche dans la quelle le matériau est considéré parfaitement élastique.

Le séchage à 105°C permet de réduire le temps de séchage, cependant un séchage hétérogène de l'échantillon est observé et la formation de la croûte est observée sur la surface. L'étude de tomographie montre qu'un séchage à 40°C est même trop chaud et trop stressant pour l'échantillon. En effet, la distribution de la teneur en eau à l'intérieur de la matrice n'est pas continue, notamment à partir du bord vers le centre de l'échantillon.

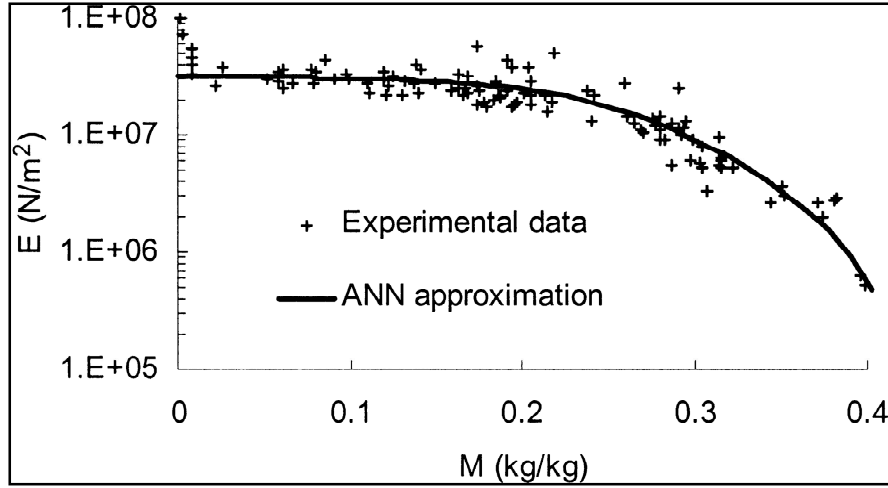


Figure I.7: Evolution du module d'Young du kaolin en fonction de la teneur en eau (Augier, 2002)

I.4.5. Evolution des propriétés thermiques au cours du séchage

Dans un matériau poreux partiellement saturé en eau, le transfert de chaleur peut avoir lieu sous trois formes : transfert purement conductif (loi de Fourier), transfert convectif de chaleur sensible par les flux de liquide et de vapeur et, enfin, transfert de chaleur latente portée par la vapeur. D'une manière générale, en tenant compte de tous ces phénomènes, la densité de flux de chaleur ϕ est donnée par l'expression (I.2):

$$\phi = -\lambda_0 \vec{\nabla} T + h_l (\vec{J}_{lc} + \vec{J}_{lg}) + h_v \vec{J}_v \quad (\text{I.2})$$

avec

$$\vec{J}_{lc} = -\rho_l K_l \vec{\nabla} \psi \quad (\text{I.3})$$

$$\vec{J}_{lg} = -\rho_l K_l \vec{k} \quad (\text{I.4})$$

Avec \vec{J}_{lc} est la densité de flux massique d'eau liquide, \vec{J}_{lg} est la densité de flux massique migré sous l'effet de pesanteur (généralement négligé), λ_0 conductivité thermique pure du milieu et h_l , h_v enthalpies massiques de l'eau liquide et de la vapeur d'eau, respectivement. Rappelons qu'à une température T donnée, et par rapport à une température de référence T_0 , ces deux grandeurs s'expriment à l'aide des relations (I.5 et I.6) :

$$h_l = c_l (T - T_0) \quad (\text{I.5})$$

$$h_v = c_l (T - T_0) + L_v \quad (\text{I.6})$$

Avec c_l est la capacité thermique massique de liquide et L_v est la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Une analyse des ordres de grandeur de chaque contribution montre que le transport convectif de chaleur sensible peut être négligé par rapport aux autres termes (**Crausse et al., 1996**).

La conductivité thermique λ est le flux de chaleur par mètre carré, traversant un matériau d'un mètre d'épaisseur pour une différence de température d'un degré entre ses deux faces. Cette propagation d'énergie se produit dans un solide par agitation des atomes constitutifs du matériau. La conductivité thermique λ est donc une grandeur intrinsèque du matériau, qui dépend uniquement de ses constituants et de sa microstructure à savoir la porosité, la granulométrie ... De plus plusieurs travaux de littérature se sont intéressés à la détermination d'une relation conductivité thermique effective - teneur en eau - température des produits humides.

En premier lieu, **Bailleul et al., (1996)** ont proposé des méthodes de caractérisation thermique afin d'étudier l'influence de la température sur la variation des propriétés thermiques du produit : la calorimétrie différentielle a été abondamment utilisée pour la mesure des capacités thermiques. Les conductivités thermiques ont été mesurées par des méthodes classiques de plaque chaude gardée ou des méthodes impulsives. Les résultats de calorimétrie ont montré que la capacité thermique varie fortement en fonction de la température. Ils ont montré aussi qu'il est possible d'établir une loi de mélange pour la détermination de la capacité thermique.

En parallèle, **Crausse et al., (1996)** ont mis au point un protocole expérimental spécifique pour mesurer la conductivité thermique apparente d'un produit humide. En effet, ils ont utilisé la technique dite de la sonde à chocs thermiques monotige pour déterminer les variations des conductivités thermiques un matériau poreux humide (béton cellulaire) en fonction de la température et la teneur en eau. Les résultats montrent que cette dernière augmente avec l'augmentation de la teneur en eau et de la température.

Nait-Ali et al., (2013) ont étudié la conductivité thermique d'échantillons d'oxyde de zirconium entièrement stabilisé poreux, en fonction de la teneur en eau absorbée par le

matériau dans différentes conditions d'humidité relative comprise entre 3% et 99%. Les résultats ont montré que l'eau adsorbée par le matériau le plus poreux atteint 15% de la masse sèche lorsqu'il est placé à l'équilibre sous 99% d'humidité relative. Pour tous les échantillons, la conductivité thermique augmente avec la teneur en eau. La conductivité thermique de l'échantillon le plus poreux augmente de facteur de 3 car elle passe de $0,25 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $0,78 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ lorsque le l'humidité relative augmente de 3% à 99%.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à présenter quelques généralités sur les matériaux minéraux argileux à savoir leurs structures, leurs domaines d'applications, le but d'un renforcement par des fibres végétales naturelles. Nous avons aussi présenté la répartition de la matière argileuse en Tunisie. Ensuite une étude bibliographique a été réalisée pour illustrer les comportements de produits céramiques et argileux lors du séchage (une étape importante de la production industrielle). Des exemples lois qui permettent de caractériser les interactions eau-solide et l'évaluation des propriétés d'usage (thermiques et mécaniques) au cours du séchage ont été analysés.

La caractérisation en termes de matières premières de quelques produits à base de matières argileuses fera l'objectif du chapitre suivant.

I.6.Bibliographie

A.E. Delgado, D.W. Sun: desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat, journal of food engineering, 55, (2002) pp 1-8.

A.S Mujumdar: Handbook of industrial drying Marcel Dekker, New York (1987).

A.R. Potter, J.C. Austin, R.M. Ormerod, P.W. Haycock, B. R. Heywood, S.D. George: X-ray images of defect formation in porcelain ceramics during drying. NDT&E International, 36, (2003) pp 77-83.

B. Nait-Ali, C. Danglade , D. S.Smith , K. Haberkor : Effect of humidity on the thermal conductivity of porous zirconia ceramics.Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) pp 2565-2571.

C. Beurdeley et M. Beurdeley : La Céramique chinoise -Le Guide du connaisseur, Office du livre, Fribourg - Vilo, Paris (1974).

C. Baley : Renforcement des polymères par des fibres végétales. Eléments clés (2004).

C.Baley, Y.Grohens, I.Pillin : Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables. Revue des Composites et des Matériaux Avancés, 142 (2005) pp 135-166.

C. Pradere, J.C. Batsale, J.M. Goyhénéche, R. Paillet, S. Dilhaire: Thermal properties of carbon fibers at very high temperature. Carbon 47, (2009) pp 737-743.

C. Agathon et H. Benjamin: Study of the rheological behavior of sewage sludge during the drying process. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, (2011) Paris, France.

C.N. Djangang, A. Elimbi, U.C. Melo, G.L. Lecomte, C. Nkoumbou, J. Soro, J. Yvon, P. Blanchart, D. Njopwouo : Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mvan in Cameroon. Applied Clay Science, 39, (2008) pp10-18.

D.Sedan : Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse Pour obtenir le grade de docteur de l'université de Limoges. Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. (2007).

D.Mihoubi: Déshydratation d'argile par compression et séchage. Aspects de modélisation et de simulation. Thèse de doctorat de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (2004).

E.Bodros, I.Pillin, N.Montreloy, C.Baley: Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? Composites Science and Technology, 67, 3-4, (2007), pp 462-470.

E. Tsami, M.K. Krokida, A.E. Drouzas: Effect of drying method on the sorption characteristics of model fruit powders, Journal of food engineering, 38, (1999) pp 381-392.

E. Betranhandy : proposition et études AB initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structurale : modélisation des propriétés physico-chimiques : thèse pour obtenir le grade de docteur, universités Bordeaux I (2005).

F. Augier, W.J. Coumans, A. Hugg et E.F. Kaasschieter : On the risk of cracking in clay drying :Chemical Engineering Journal, 86, (2002) pp 133-138.

F.Mercier: Séchage de gel d'alumine: maîtrise de la texture de supports de catalyseurs, thèse de doctorat, Université de Pau des pays de l'Adour (1996).

F. Pourcel, W.Jomaa, J-Puiggali, L. Rouleau: Criterion for crack initiation during drying: Alumina porous ceramic strength improvement.Powder Technology 172 (2007) pp120-127.

G.F. Ngon Ngon, R. Yongue Fouateu , G.L. Lecomte Nana , D.L. Bitom , P. Bilong G. Lecomte : Study of physical and mechanical applications on ceramics of the lateritic and alluvial clayey mixtures of the Yaoundé region (Cameroon). Construction and Building Materials, 31, (2012) pp 294–299.

G. Lecomte-Nana, H. Goure-Doubi, A. Smith, A. Wattiaux, G. Lecomte: Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based “geomimetic” materials. Applied Clay Science, 70, (2012) pp 14–21.

H. Li : La Céramique chinoise, Thames & Hudson (2006) (ISBN 2-87811-270-9).

J.L. Bailleul, G.Guyonvarch, C.Garnier, Y.Jarny, D.Delaunay: Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre/résines thermodurcissables. Rev Gén Therm 35, (1996) pp 65-77.

J.Queneau, B. Raynaud : La porcelaine signée Raynaud-Limoges, Paris, La Martinière, (2009).

K.Ren, D.A. Kagi: Study of water repellent effect of earth substrates impregnated with water-based silicones. Journal of Chemical Technology and Biotechnology .Volume 63, Issue 3, (1995) pp 237-246.

K. Kalili, M. Heydari, M.S. Khalili: Drying clays bricks with variable Young's modulus . Procedia Technology, 12, (2014), pp382-387.

M. Khodja, M. Khodja-Saber, R. Akkal et F.Bergaya : Performances des polymères inhibiteurs d'argiles dans les fluides de forage à base d'eau.

M. Mathlouthi: water content, water activity, water structure and the stability of food stuffs, food control, 12, (2001) pp 409-417.

L. Borderie, A. Maulny : Limoges ville porcelaine. La Crèche, Éditions Geste, (2010).

M. Khodja, M. Khodja-Saber, R. Akkal et F. Bergaya : Performances des polymères inhibiteurs d'argiles dans les fluides de forage à base d'eau.

M. Mathlouthi: water content, water activity, water structure and the stability of food stuffs, food control, 12, (2001) pp 409-417.

M.N.A. Hawlader, J.C. Ho, Z. Qing: A mathematical model for drying of shrinkable materials. Drying Technology 17(1/2), (1999) pp 27-47.

J-P. Nadeau et J-R. Puiggali : séchage des processus physiques au procédés industriels 307 Tec et Doc, Paris (1995).

P. Wilfrid : Evolution des propriétés hydriques et rhéologiques d'un gel d'alumine au cours de processus de séchage isotherme, thèse de doctorat université Montpellier (1997).

P.E. Viollaz, et C.O. Rovedo: A drying model for three-dimensional shrinkage bodies. Journal of Food Engineering, 52, (2002) pp149-153.

P. Crausse, J.P. Laurent et B. Perrin : Influence des phénomènes d'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériaux poreux : Comparaison de deux modules de simulation du comportement thermo hydrique de parois de bâtiment. Rev Gén Therm 35, (1996) pp 95-106.

R. Morel : Les sols cultivés. Lavoisier. Paris (1996) **J-M. Poujade, C. Zerbib, D. Serre :** EMC-Dentisterie 1(2004) pp101-117.

R. Misra, A. J. Barker, J. East: Controlled drying to enhance properties of technical ceramics. Chemical Engineering Journal, 86, (2002) pp111-116.

W. Jomaa : Séchage de matériaux fortement déformables prise en compte de la vitesse de retrait. Thèse. Université de Bordeaux I (1991).

Skaar : Wood-water relations, Springer-Verlag (1988).

S.Kowalski, et K.Rajewska : Drying-induced stresses in elastic and viscoelastic saturated materials. *Chemical Engineering Science*, 57, (2002) pp 3883-3892.

S.Chemkhi : Séchage d'un milieu déformable non saturé : modélisation du couplage hygromécanique .Thèse en cotutelle entre l'université Bordeaux 1 : école doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur et l'école nationale d'ingénieurs de Monastir (2008).

S. Lashani, M. Kouhila, M. Mahrouz, M. Fliyou: Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode (*Opuntia ficus indica*) at different temperatures, *Energy conversion and management*, 44, (2003) pp 923-936.

T. Monique Tohoué : Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique. Thèse de doctorat : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges : Université de Limoges, (2009).

Chapitre II : Matières premières et méthodes expérimentales

II.1.Introduction

L'argile est connue depuis la préhistoire, elle est l'un des tous premiers remèdes, utilisé par l'humanité, elle fait partie de la famille des matières premières naturelles minérales. Depuis, la science moderne n'a fait que confirmer les propriétés de ces minéraux argileux contenus dans l'argile. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation des matières premières des deux composés argileux tunisiens (AX et AR), d'un mélange argileux pour porcelaine (BC) et de deux composés innovants commercialisés par **BIBLIONTEK** : un mélange argileux (MG) et un composite argilo-cellulosique (CA). Nous présenterons les principales techniques expérimentales utilisées ainsi que les matières premières argileuses au regard de leurs utilisations pour élaboration des produits argileux.

II.2.Méthodes expérimentales

II.2.1.La distribution granulométrique

La caractérisation granulométrique a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les substances, et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. La granulométrie des différents produits étudiés a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 (**figure II.1**), qui possède une gamme de mesure de 0,02 μm à 2000 μm . En effet, la granulométrie à diffraction laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser par les particules, ce qui permet de mesurer la taille de ces particules en les assimilant à des sphères. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du diamètre de la particule. La préparation des échantillons implique la mise en suspension des poudres dans de l'eau osmosée contenant de l'hexamétaphosphate de sodium (HMP). La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons à l'aide d'une sonotrode (**figure II. 2**), pour optimiser la désagglomération.



Figure II.1: Granulomètre par diffraction laser Mastersizer 2000



Figure II.2: Sonotrode

II.2.2. La masse volumique

La mesure de la masse volumique « effective » des produits étudiés a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium (ACCU PYC 1330) (**figure II.3**). En effet le pycnomètre permet de mesurer le volume de l'échantillon disposé dans une cellule (du volume connue) par mesure d'une variation de pression d'hélium dans un volume calibré. Les produits étudiés ont été séchés à 100°C durant 24h. La masse volumique est automatiquement calculée si la masse de l'échantillon, mesurée à l'aide d'une balance, a été renseignée. Ce pycnomètre utilise de l'hélium N45 (99,995 % de pureté) pour effectuer des analyses rapides et précises. A la fin de la manipulation le pycnomètre affiche cinq valeurs de masse volumique ainsi que la moyenne et l'erreur correspondantes.



Figure.II.3: Pycnomètre à hélium

II.2.3. La porosité totale

La porosité totale des différents produits étudiés, est déterminée selon la formule suivante:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_s}\right) * 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec ρ_s est la masse volumique « effective » déterminée expérimentalement dans la partie (II.2.2) et ρ_{app} est la masse volumique d'un produit argileux correspondant et calculé à l'aide de la relation II.2.

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (\text{II.2})$$

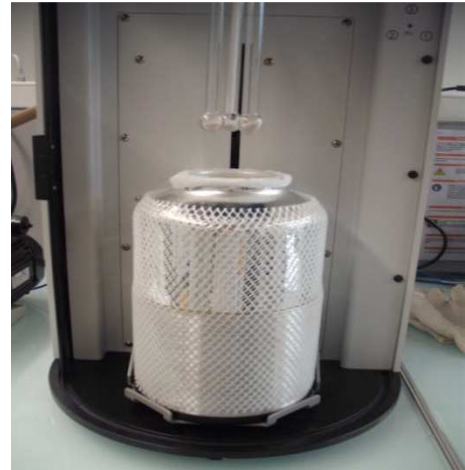
m étant la masse de l'échantillon à l'instant t et V est le volume (calculé à partir de la géométrie du produit) de ce même échantillon.

II.2.4. La surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique des produits étudiés a été faite à l'aide d'un appareil « Tristar II 3020 » de Micromeritics Instrument Corporation (**figure II.4 (a)**). Cette méthode repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température sur une quantité donnée d'adsorbât. Elle est donc fortement liée à la dimension des molécules adsorbées et aux possibilités d'arrangement sur l'adsorbât. L'évaluation de la surface sur laquelle les molécules gazeuses sont fixées, a été faite en utilisant le modèle de calcul de Brunauer, Emmett et Teller (BET). En effet, la méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons : dégazage et déshydratation à 200°C (sauf pour le composé CA qui a été dégazé à 100°C), durant 12 heures afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. Après ce prétraitement la cellule contenant l'échantillon est positionnée sur le poste de mesure (**figure II.4 (b)**). Le traitement des données expérimentales est fait ensuite à l'aide du logiciel « Tristar II 3020 ».



a) Appareil Tristar II 3020



b) Poste de mesure

Figure II.4 : Dispositif de mesure de surface spécifique

II.2.5. Composition minéralogique

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse fondée sur l'interaction rayonnement-matière. Cette technique de caractérisation est adaptée pour l'étude de composés ordonnés à l'échelle atomique. Elle permet alors d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de déterminer les paramètres de maille associés. Ces applications sont possibles grâce à l'interférence des rayons X avec la matière. La composition minéralogique des échantillons a été déterminée par DRX à l'aide d'un diffractomètre D5000 de type Bragg-Brentano de Siemens. Le dispositif Bragg-Brentano fonctionne à focalisation approchée et la distance échantillon détecteur reste constante quel que soit l'angle de diffraction θ . De ce fait, le lieu des points de focalisation est un cercle centré sur l'échantillon. Bien que chaque angle θ présente un cercle de focalisation de diamètre différent, ces cercles restent toujours tangents à l'échantillon et ont en commun un point S (**figure II.5**). Les mesures ont été effectuées sur des poudres en utilisant un mode de balayage angulaire en 2θ dans la gamme $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, avec un pas de $0,04^\circ$ (2θ) et un temps d'étape de 2 s. Dans tous les cas, nous avons utilisé la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

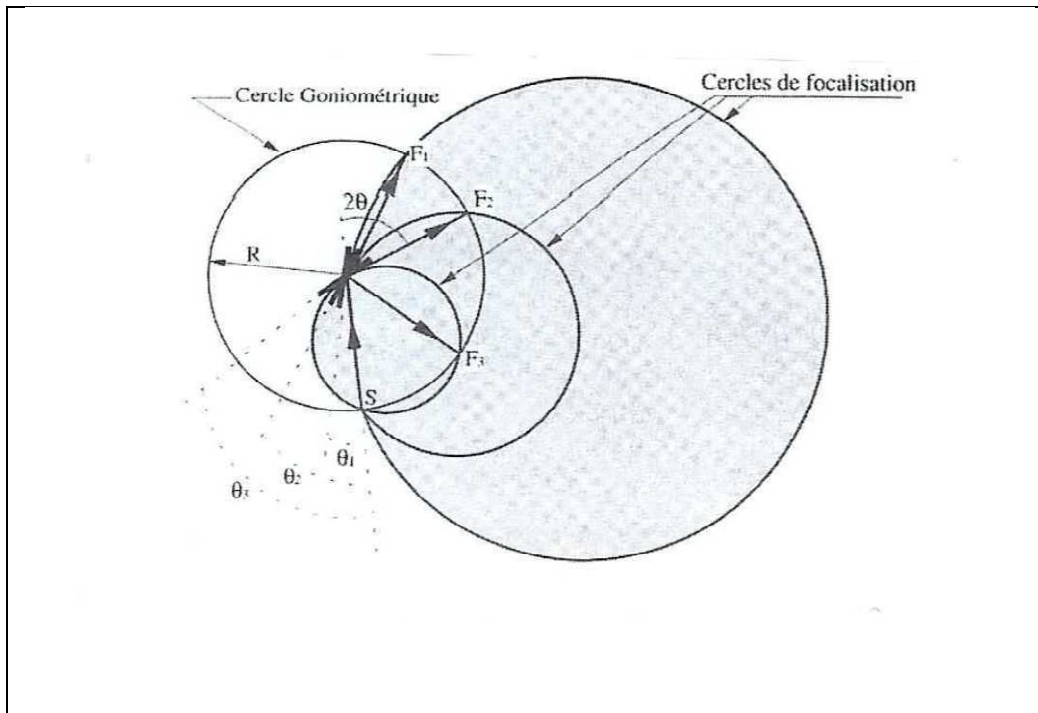


Figure II.5: Schéma de principe des montages Bragg Brentanno (Lecomte, 2004)

II.2.6. Caractérisations microstructurales : microscopie électronique à balayage

La morphologie et l'étude semi quantitative des produits étudiés ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) STEREOSCAN S260 (**figure II.6**) de Cambridge doté d'une microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Le principe de cette technique est basé sur l'analyse des électrons secondaires émis et rétrodiffusés sur l'échantillon. L'échantillon est préalablement métallisé (**figure II.7**) par pulvérisation d'un dépôt métallique de Palladium (Pd) et d'Or (Au) d'épaisseur 15 nm, à l'aide d'un métalliseur SCD040 (**figure II.8**). Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30000 fois.

Dans le cadre de ce travail, l'étude de la morphologie est portée sur une fracture perpendiculaire à la surface de pastille. Parallèlement des analyses chimiques élémentaires semi quantitatives ont été réalisées sur les composés argileux étudiés. En effet, une masse des composés AX, AR, BC, MG ou CA a été broyée et séchée à 100 °C pendant 48 h puis pressée sous la forme des pastilles de diamètre de 12 mm et hauteur 5 mm.



Figure II.6: Microscope électrique à balayage (STEREOSCAN 260)



Figure II.7: Echantillons métallisés



Figure II.8: Métalliseur SC D040

II.2.7. Comportement en température : Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG)

Ces techniques de caractérisation sont adaptées pour l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie associée ou non à une perte de masse. Les plus couramment utilisées sont l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermique gravimétrique (ATG). En effet l'ATD est basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon sous atmosphère contrôlée. C'est ainsi qu'elle permet tout d'abord de distinguer les transformations endothermiques (consommation de la chaleur), les transformations exothermiques (libération de la chaleur) et les phénomènes invariants (se produisant à températures fixes). Quant à l'ATG, elle permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation ou fixation de certains constituants ou combinaison avec une phase

gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD.

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été effectuées sous air sec jusqu'à 1300°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. De l'alumine préalablement calcinée à 1600°C sert de matériau de référence.

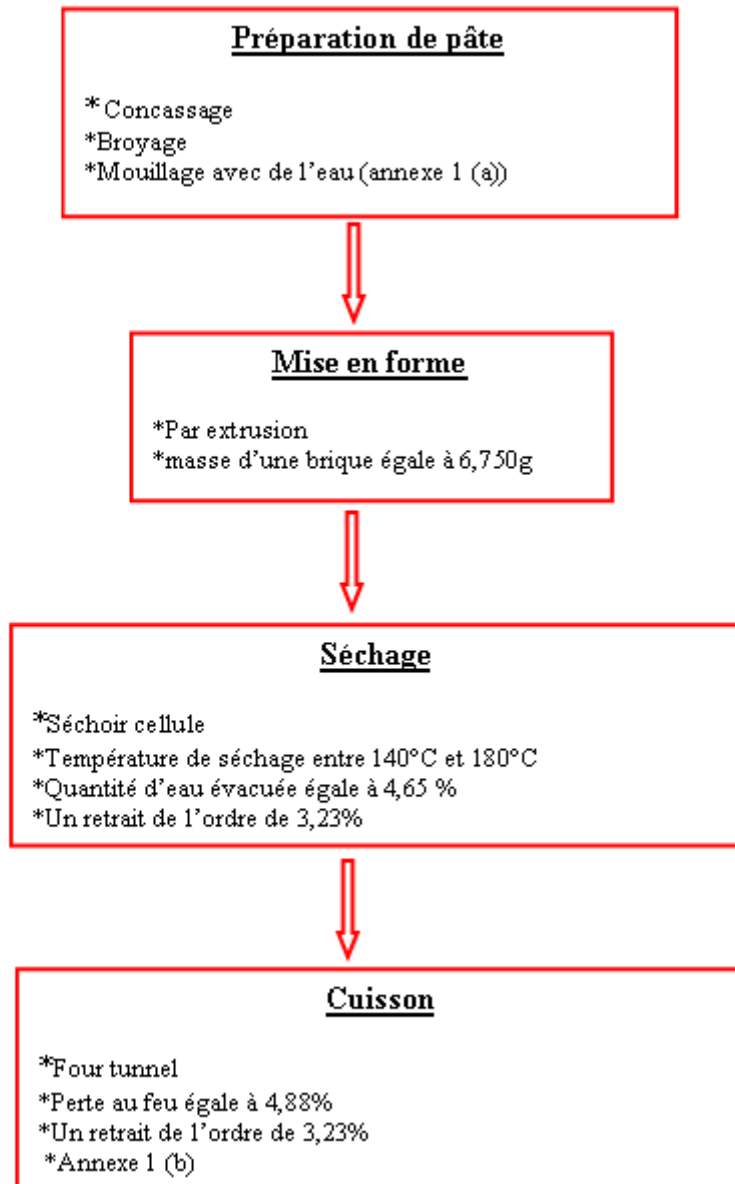


Figure II.10 : Dispositif de mesure ATD/ATG

II.3. Matières premières

II.3.1. Composé argileux rouge (AR)

Le composé argileux (AR) utilisé pour cette étude provient d'une briquerie située dans la région de Médenine du sud de la Tunisie. Cette argile est utilisée pour la fabrication de brique de terre cuite et de carreaux céramiques. Leur carrière située au Jbel Tajera Sghira à 10 km au nord-ouest de Médenine, est caractérisée par une surface de 22 hectares avec une profondeur de 40 m. Les informations relatives au processus de fabrication des briques à base de ce composé argileux (AR) sont indiquées ci-après :



II.3.2. Composé argileux vert (AX)

Le composé argileux (AX) a été fourni par une usine de fabrication des produits céramiques de la région de Nabeul. Ce composé est de coloration vert-grise. Sa plasticité facilite son utilisation dans le domaine de l'art de la table (assiettes, tasses, plats...).

II.3.3. Composé argileux (BC) pour porcelaine

Cette composition est une formulation pour la fabrication de porcelaine formulée par IMERYYS (à Limoges). D'après sa fiche technique, elle comporte essentiellement du quartz et de la kaolinite. La proportion d'eau recommandée pour réaliser sa barbotine est de 0,44 litre d'eau par 1 kg de poudre. Elle présente une résistance mécanique en cru de 1,8 MPa.

II.3.4. Composés argileux BIBLIONTEK (MG et CA)

Deux compositions mises en point par **BIBLIONTEK** ont été utilisés :

- Un mélange argileux noté (MG) qui contient de l'halloysite, de la vermiculite, des argiles commerciales locales (argile 24, RR32®) et de Sereilhac avec une teneur en eau de 35% par rapport à la masse sèche.
- Un composite argilo-cellulosique noté (CA). Ce produit, obtenu après incorporation de fibres végétales hydrophobes dans le mélange argileux précédemment décrit, présente ainsi une résistance mécanique en flexion de 7 MPa lorsqu'il est sec. Les fibres utilisées sont composées essentiellement de 64% de cellulose ($C_6H_5O_5$)_n, 13% de lignine ($C_9H_{10}O_2$)_n et de 23% de pentosane ($C_5H_{10}O_5$)_n. Il est utilisé pour le développement de coffrets de conservation d'objets du patrimoine pour les préserver du feu essentiellement et différents autres facteurs (insectes, variation d'humidité, altérations gazeuses.) (**figure II.11**).



Figure II.11: Exemple des coffrets de conservation

✓ *Les composés étudiés proviennent de différents gisements (français et maghrébin) et ont des différentes applications industrielles très diversifiées. Ces différences sont notamment mises en évidence lors des analyses minéralogiques, chimiques et thermiques.*

II.4. Résultats et discussion

II.4.1. Propriétés physiques

Les résultats de caractérisation des matières premières en terme de surface spécifique BET, de granulométrie, de porosité et de masse volumique, sont présentés dans le **tableau (II.1)**.

Tableau II.1: Caractéristiques physiques des matières premières

Produit	BC	AR	AX	MG	CA
Granulométrie (μm)	$d_{10}=3,17$	$d_{10}=3,61$	$d_{10}=1,99$	$d_{10}=16,05$	/
	$d_{50}=15,82$	$d_{50}=25,12$	$d_{50}=9,15$	$d_{50}=114,85$	
	$d_{90}=60,03$	$d_{90}=122,59$	$d_{90}=69,25$	$d_{90}=301,07$	
Surface spécifique (m^2/g)	$8,3\pm 0,1$	$18,3\pm 0,03$	$23,6\pm 0,1$	$38,3\pm 0,2$	$30,1\pm 0,3$
Masse volumique effective (g/cm^3)	$2,58\pm 0,01$	$2,68\pm 0,01$	$2,698\pm 0,01$	$2,55\pm 0,01$	$2,33\pm 0,02$
Porosité (%)	32	20	22	30	37

D'après les résultats présentés dans le **tableau II.1**, nous pouvons dégager les remarques suivantes :

- Les valeurs des masses volumiques des différents composés argileux étudiés sont en bon accord avec la littérature (**Pradere, 2009; Konan, 2006**) car elles sont comprises entre 2,3 et 2,7 g/cm^3 .
- Les valeurs de la granulométrie montrent que les composés argileux BC et AX sont le plus fins.

- La surface spécifique du composé AX plus élevée que celle du composé AR, ce qui pourrait se justifier compte tenu de la granulométrie. En effet, le composé AR est constitué de particules ayant un diamètre moyen plus grand que celui du composé AX (25,12 μm contre 9,15 μm pour AX).
- La surface spécifique du composé BC, est la plus faible, probablement à cause de la présence de dégraissants (quartz et feldspath).
- La surface spécifique du composé MG est la plus grande car il comporte des minéraux argileux de type smectite et halloysite qui sont constitués des fines particules en général et développent donc des plus grandes surfaces spécifiques.
- Les composés AX et AR présentent un taux de porosité (20%) plus faible que celui des autres composés (BC, MG et CA) qui présentent des taux de porosités supérieurs à 30%. Par ailleurs l'ajout de 5% des fibres végétales au MG a entraîné une augmentation de 23 % du taux de porosité. Cette modification résulte de la nature intrinsèque de fibres utilisées qui sont creuses (**figure II.12**).

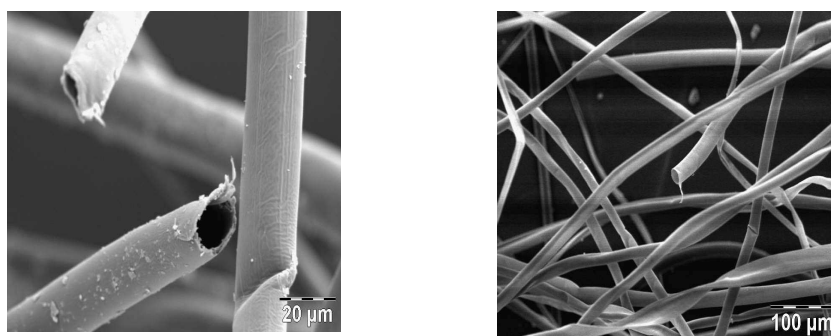


Figure II.12: Image MEB de fibres végétales utilisées

- ✓ *Les valeurs de masses volumiques des différents composés étudiés montrent qu'ils sont en accord avec les produits argileux de types de kaolinite.*
- ✓ *Curieusement nous avons une diminution de la surface spécifique avec l'ajout des fibres ce qui pourrait indiquer la formation de liaison covalente à l'interface fibres-argile.*
- ✓ *L'augmentation de la porosité suite à l'ajout des fibres résulte de la structure de ces derniers qui sont creuses.*
- ✓ *Le composé AR présente des valeurs de d_{50} élevées, ce qui laisse penser à une forte agglomération de ces particules qui serait peut-être la conséquence d'une dispersion non*

optimisée de la suspension.

➤ *Les caractérisations minéralogique et chimique nous permettrons de mieux comprendre les caractéristiques de ces composés.*

II.4.2. Analyses chimiques, minéralogiques et microstructurales

II.4.2.1. Composés argileux AR, AX et BC

La composition chimique des composés argileux AX, AR et BC présentée dans le **tableau II.2**, montre que le composé argileux BC contient la quantité la plus importante de silice (73,04 %) contrairement aux composés AR et AX qui contiennent plus d'alumine (27,76 % pour AX et 19,82 % pour AR). Les trois composés argileux contiennent également en faibles proportions d'oxyde de potassium, d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, d'oxyde de magnésium et d'oxyde de calcium. Le composé BC contient en plus de ces éléments mineurs un peu d'oxyde de sodium.

Ces résultats laissent penser que les aluminosilicates et les composants siliceux seront en proportions prédominantes dans ces trois composés.

Tableau II.2 : Composition chimique (% massique) des composés argileux : AR, AX et BC

(%)	AR	AX	BC
SiO ₂	55,92	58,69	73,04
Al ₂ O ₃	19,82	27,76	16,23
MgO	2,76	4,08	0,22
K ₂ O	4,90	2,89	9,04
TiO ₂	0,76	0,96	—
CaO	7,51	2,79	0,66
Fe ₂ O ₃	8,34	2,81	0,65
Na ₂ O	—	—	0,16
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	2,82	2,11	4,50

Les diffractogrammes DRX des composés argileux AX, AR et BC présentés sur la **figure II.13**, confirment la présence essentielle des composés cristallisés tels que le kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), le quartz (SiO₂), la goethite (FeOOH) et l'hématite (Fe₂O₃). Les composés argileux AR et AX comportent également de la calcite (CaCO₃) comme phase carbonatée.

L'observation MEB (**figure II.14**) permet d'illustrer l'hétérogénéité microstructurale des composés étudiés. Les particules argileuses apparaissent sous forme d'agglomérats plus au moins grosses avec des morphologies quelconques.

Les spectres EDS confirment quantitativement la présence des éléments préalablement identifiés sur les fractures observés.

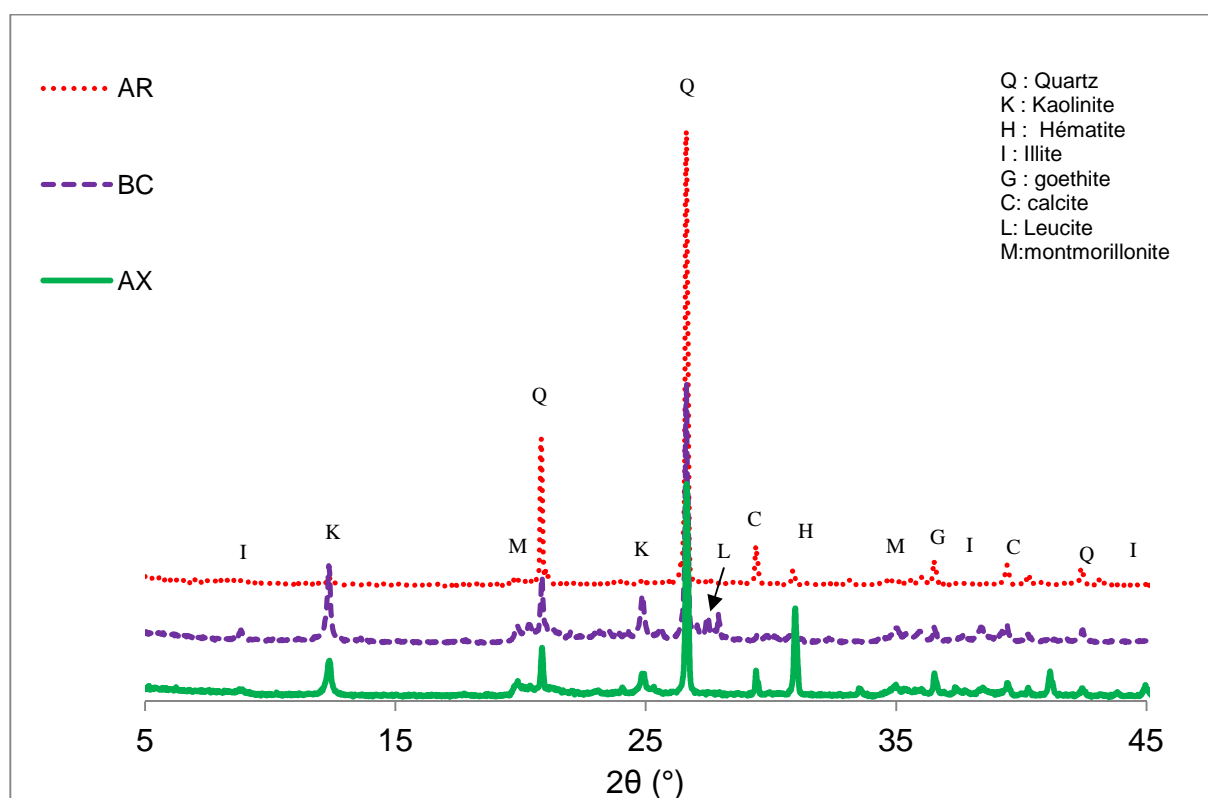


Figure II.13: Diffractogramme DRX des composés AR, AX et BC

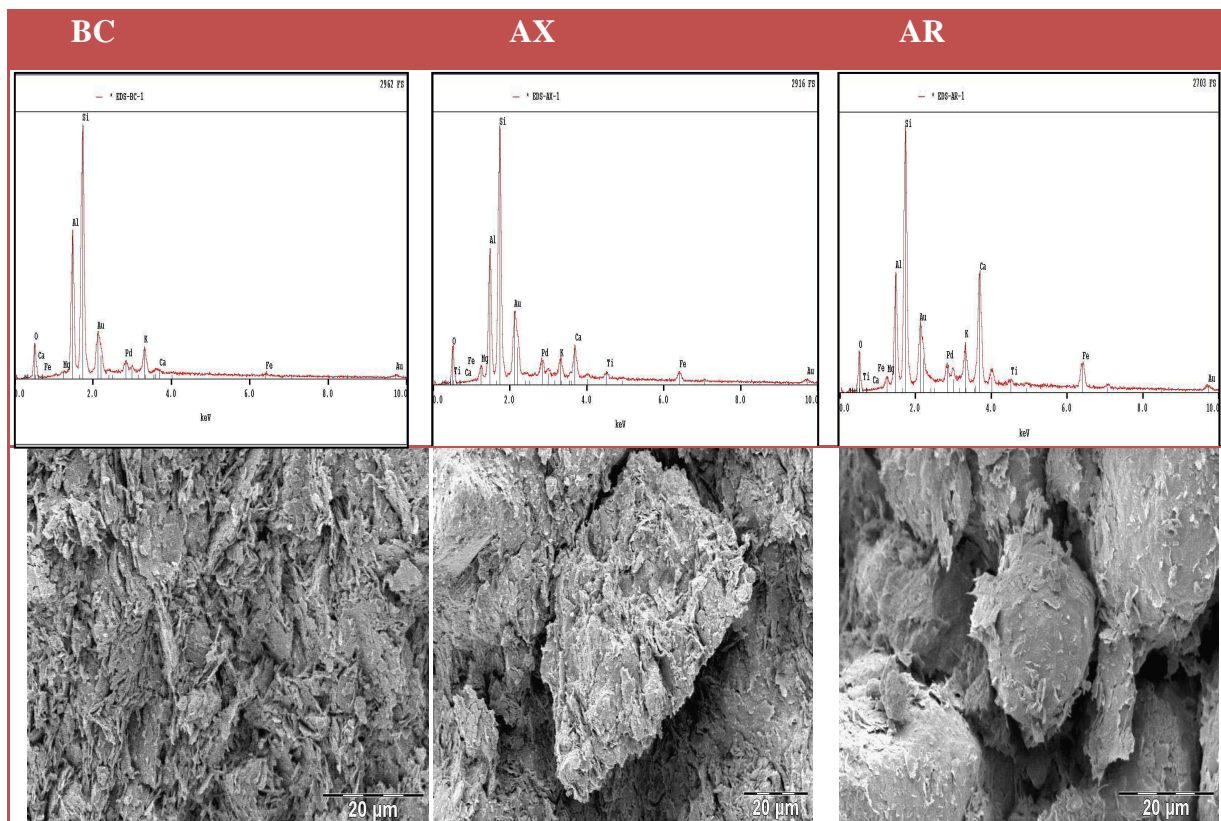


Figure II.14: Image MEB et EDS caractéristiques des composés argileux ; BC, AX et AR

II.4.2.2. Composés argileux MG et CA

La composition chimique du composé argileux MG présentée dans le **tableau II.3**, montre qu'il contient des quantités importantes de silice (47,27 %) et d'alumine (36,62%) et des proportions moins importantes d'oxyde de titane, d'oxyde de potassium ,d'oxyde de magnésium , d'oxyde de Calcium et d'oxyde de fer.

Tableau II.3 : Composition chimique (% massique) du composé argileux MG

(%)	MG
SiO₂	47,27
Al₂O₃	36,62
MgO	1,03
K₂O	3,22
TiO₂	3,54
CaO	0,72
Fe₂O₃	7,59
SiO₂/ Al₂O₃	1,29

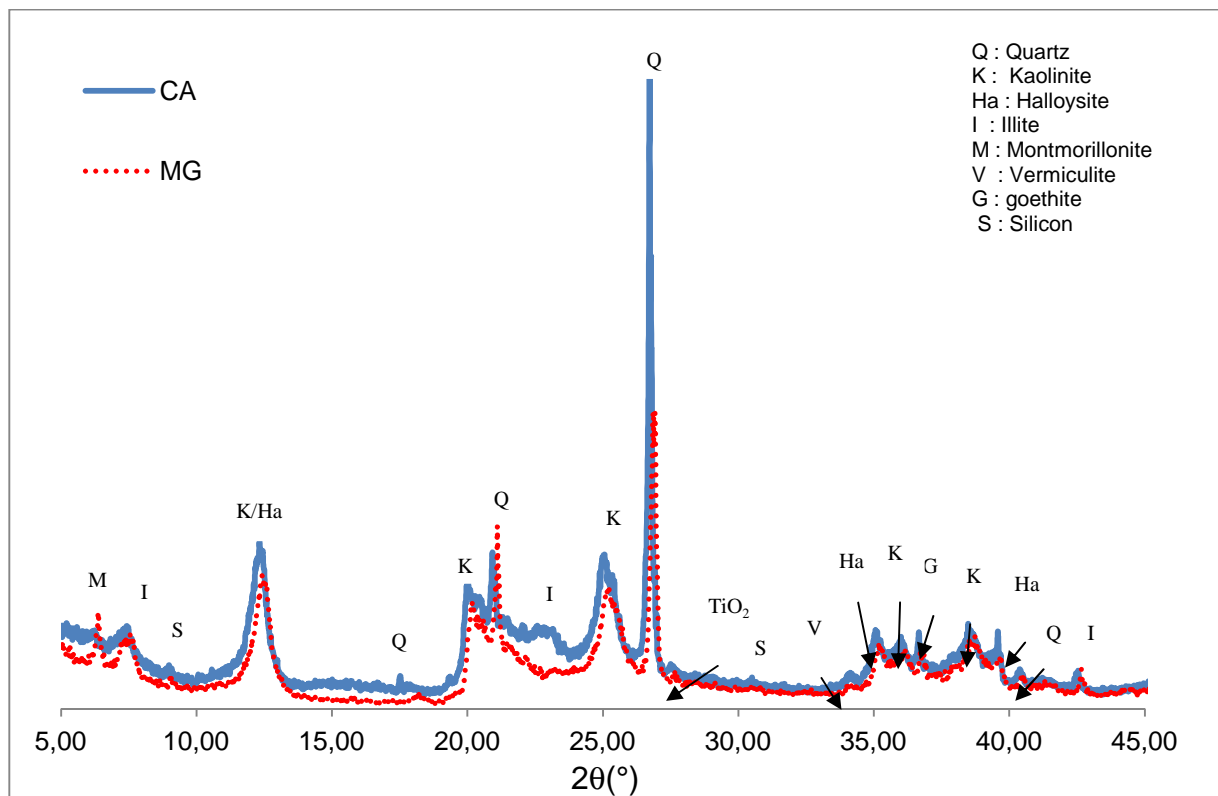


Figure II.15: Diffractogramme DRX des composés MG et CA

Les diffractogrammes DRX des composés argileux MG et CA présentés sur **la figure II.15**, permettent de confirmer la présence des phases kaolinite, quartz dans les deux échantillons. Les deux composés comportent effectivement des proportions moins importantes du halloysite, de l'illite, de la montmorillonite, de la vermiculite. La goéthite est détectée comme étant la principale phase ferrique.

Ces résultats sont bien confirmés par l'observation des spectres EDS caractéristiques du MG et CA (**figure II.16**) qui montrent la présence des éléments alcalins (K) et alcalinoterreux (Ca, Mg), et la présence des éléments Fe et Ti.

L'observation de la morphologie du composé MG sur la **figure II.16** confirme la présence de grandes plaquettes de vermiculites. Elle montre ainsi une forte hétérogénéité de ce dernier. Cette hétérogénéité n'empêche pas les fortes cohésions au sein du mélange argileux-fibres cellulosiques telles que illustrées par l'état de l'interface argile-fibre de **la figure II.16**.

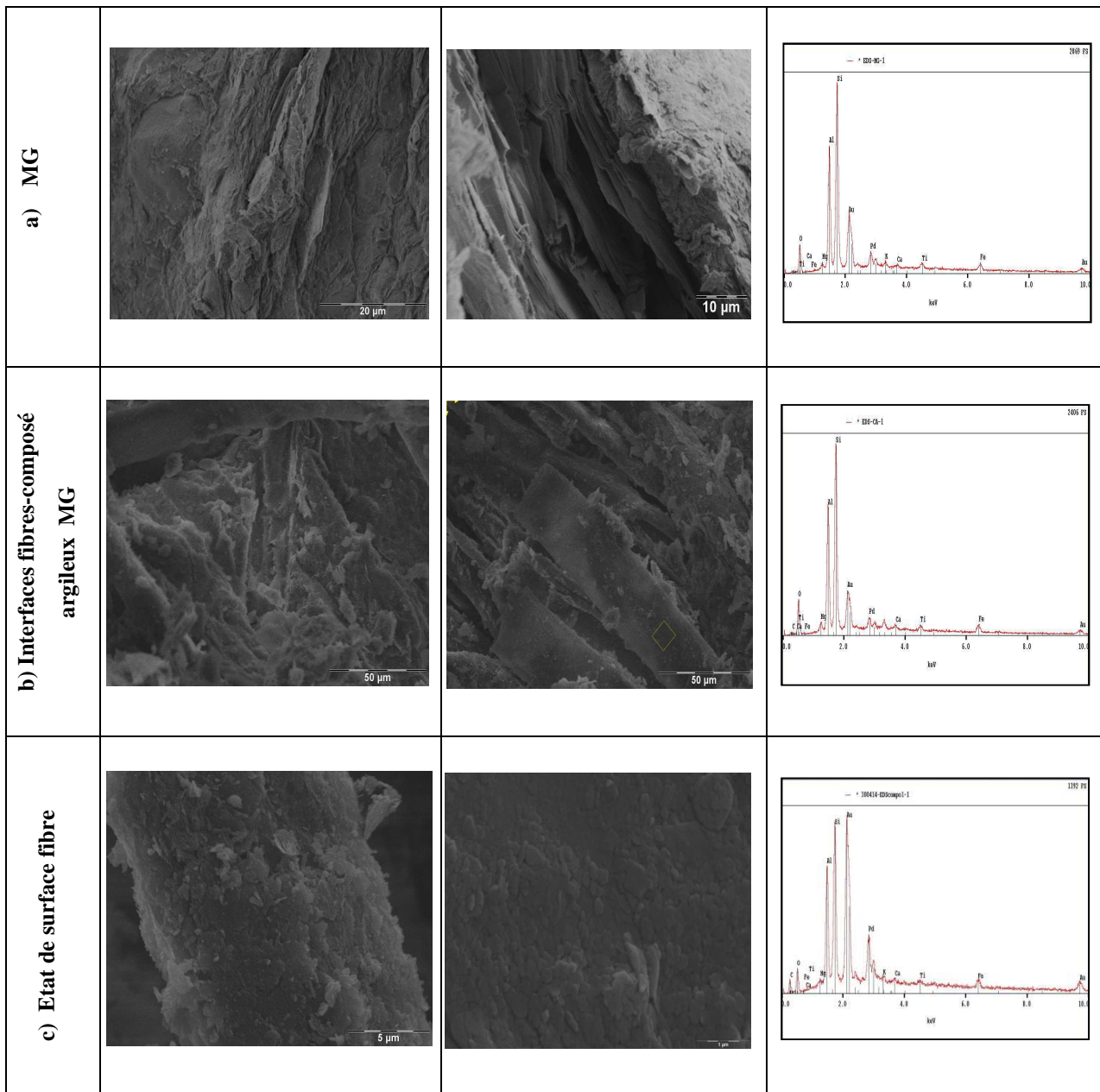


Figure II.16: Images MEB et spectres EDS caractéristiques des composés (a) MG et (b) CA, ainsi que (c) de l'interface fibre-argile.

✓ *Le composé argileux BC est constitué essentiellement de minéraux argileux la kaolinite et l'illite alors que les composés AX et AR contiennent de la kaolinite associée au quartz, à l'hématite, à la goethite et à la calcite.*

✓ *Les composés argileux MG et CA sont constitués d'un mélange phyllosilicates TO (kaolinite et halloysite) et TOT (illite, smectite et vermiculite), associés au quartz et à la goethite.*

✓ *En termes de morphologie, l'ensemble des composés caractérisés présentent une*

forte hétérogénéité avec des agrégats argileux plus au moins grossiers.

- *En particulier la cohésion au sein du composite CA a été met en évidence notamment à l'interface fibre-argile.*

II.4.3. Analyses thermiques

II.4.3.1. Composés argileux AR, AX et BC

Les comportements en température des composés argileux AX, AR et BC sont présentés respectivement sur les **figures II.17, II.18 et II.19**. L'analyse des thermogrammes montre différentes zones dont plusieurs sont communes aux trois composés argileux, décrites ci-après:

Zone 1 - autour de 100°C, un premier phénomène endothermique couplé à une perte de masse de l'ordre de 0,5% pour BC et AX, 1% pour AR lié au départ de l'eau physisorbée (**Balek et al., 1996 ; Carlos et al., 2004**).

Zone 2 - entre 250 et 350°C, uniquement pour les composés AR et AX, nous observons un second pic endothermique qui est lié à la transformation de la goethite en hématite selon la réaction (II.3); la perte de masse associé est de l'ordre de 0,25% et 0,5% respectivement pour AX et AR.



Zone 3 - entre 450 et 650°C, un intense pic endothermique associé à une perte de masse de 7,5%, 2% et 5% respectivement pour les composés argileux BC, AR et AX. Ce phénomène caractérise les déshydroxylations de la kaolinite (relation II.4) et des autres minéraux-argileux en accord avec les caractérisations minéralogiques (II.4.2) (**Goure Doubi., 2013 ; Casás et al., 2013**).



Zone 4 - vers 575°C, un pic endothermique est observé en relation avec la transition allotropique du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$).

Zone 5 - entre 650 et 800°C, une transformation endothermique associée à des pertes de masses de 10% pour le composé AX et de 5% pour le composé AR, qui résulte des réactions de décarbonatation de la calcite (Paama et al., 2000) phase identifiée par les analyses DRX.

Zone 6 - vers 980°C, un phénomène exothermique est observé. Il caractérise la réorganisation structurale de la métakaolinite (Lecomte-Nana et al, 2012 ; Bennadji-Gridi et al., 2006)

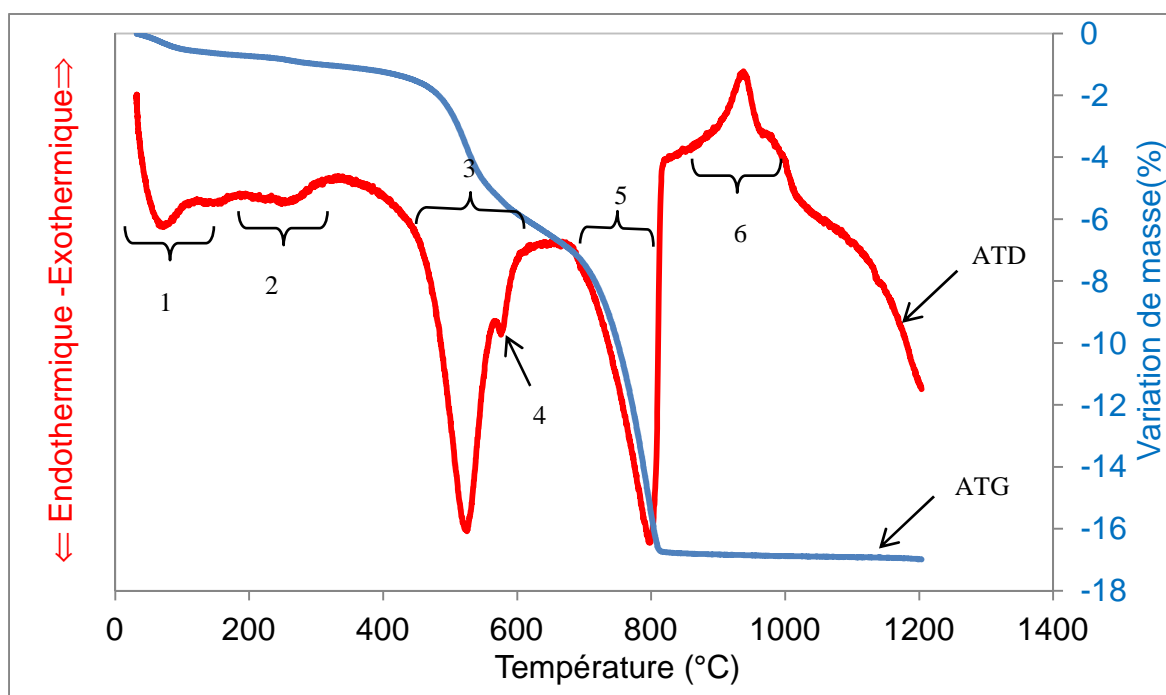


Figure II.17 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé AX

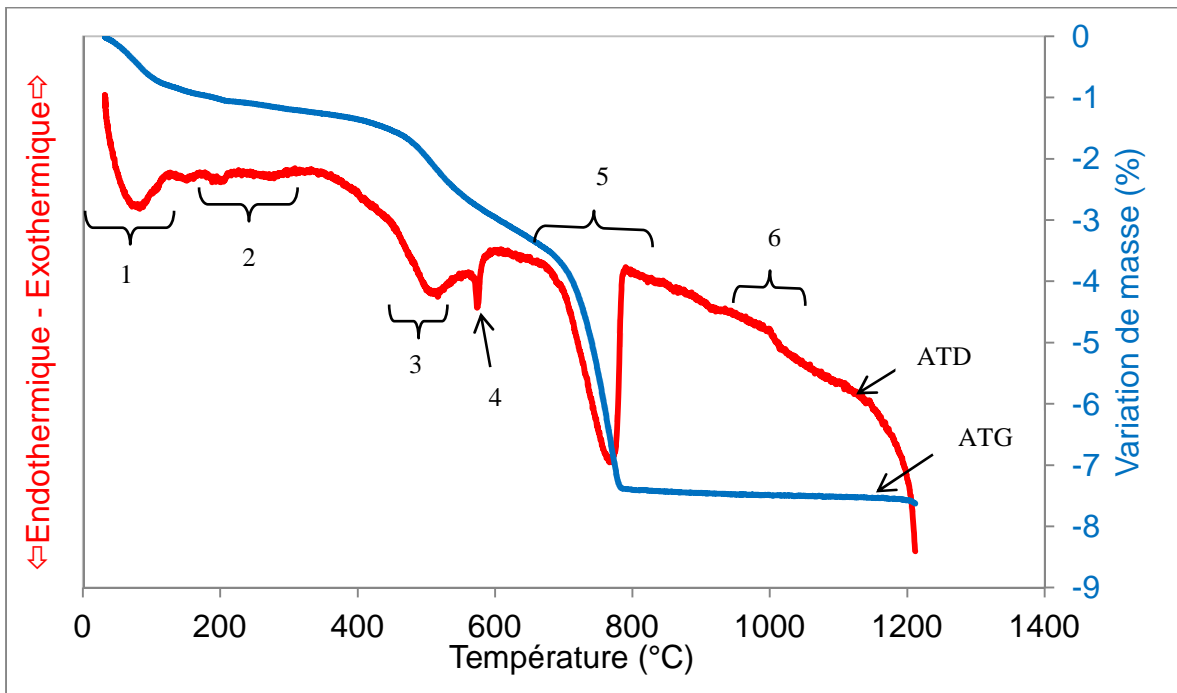


Figure II.18: Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé AR

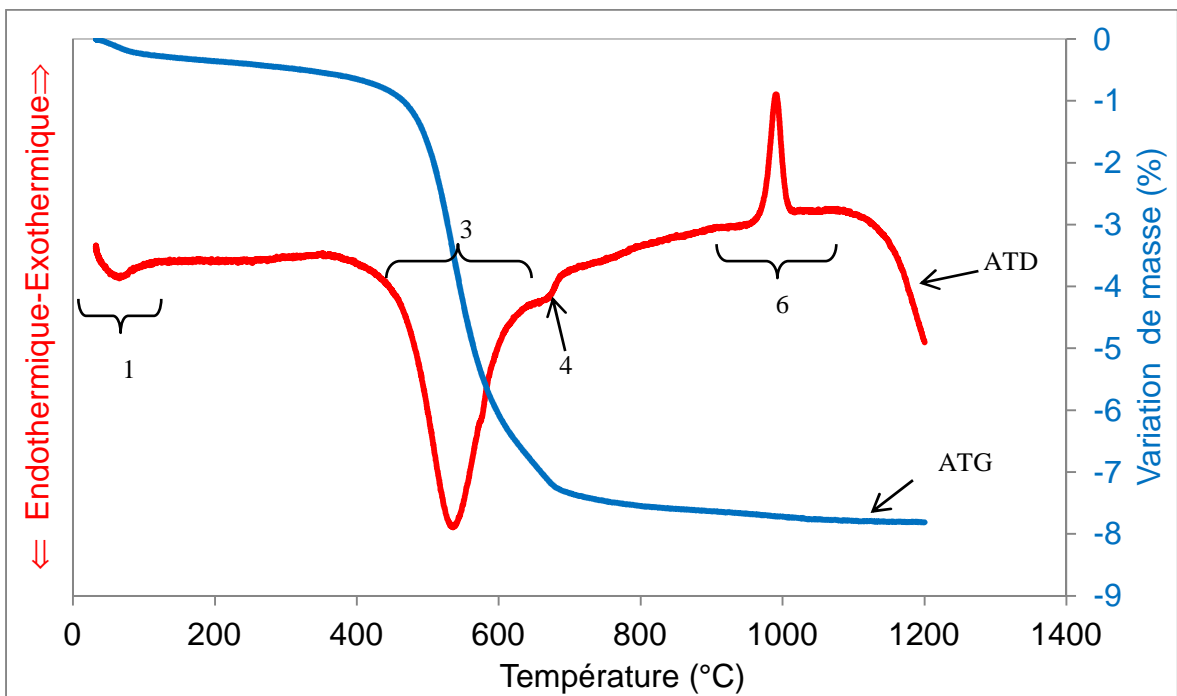


Figure II.19 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé BC

II.4.2.2. Composés argileux (MG) et (CA)

Le comportement en température des composés argileux MG et CA est présenté respectivement sur les **figures II.20 et II.21**. L'analyse des thermogrammes montre les différentes zones suivantes :

Zone 1 - entre 0 et 200°C, un premier phénomène endothermique couplé à une perte de masse de l'ordre de 1,72 % pour MG et de l'ordre de 8 % pour CA, relatif à la déshydratation de ces composés.

Zone 2 - entre 200-400°C, pic endothermique qui peut être lié à la transformation de la goethite en hématite.

Zone 2' - entre 350-500°C, un phénomène exothermique observé uniquement pour le composé CA, qui correspond à la dégradation des fibres végétales (**Avat, 1993 ; George et al., 2014 ; Troedec et al., 2009**). Cette transformation de faible amplitude masque le pic relatif à la déshydroxylation de la goethite

Zone 3 - entre 450-650°C, un pic endothermique provoqué par la déshydroxylation des minéraux argileux, les pertes de masses relatives observées sont respectivement de 7% et de 5% pour MG et CA. La différence observée se justifie par la proportion obtenue par phase organique plus faible dans le composé CA.

Zone 4 - 800-1000°C, apparition d'un phénomène exothermique qui caractérise la réorganisation structurale des phases argileuses.

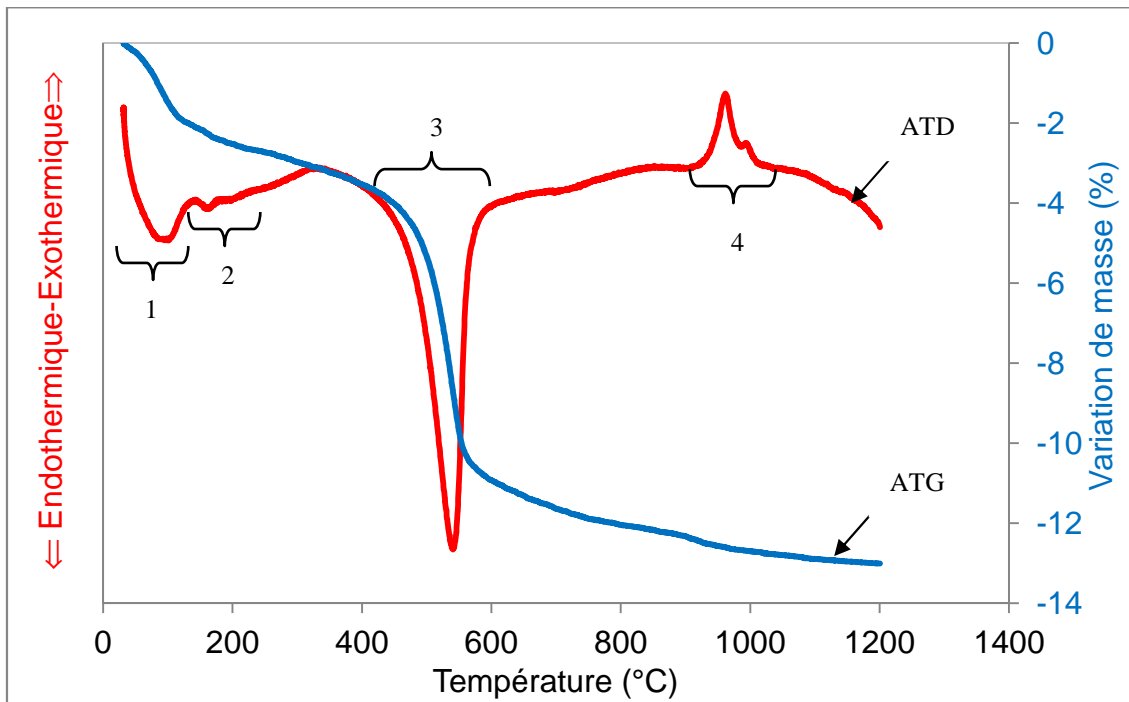


Figure II.20 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé MG

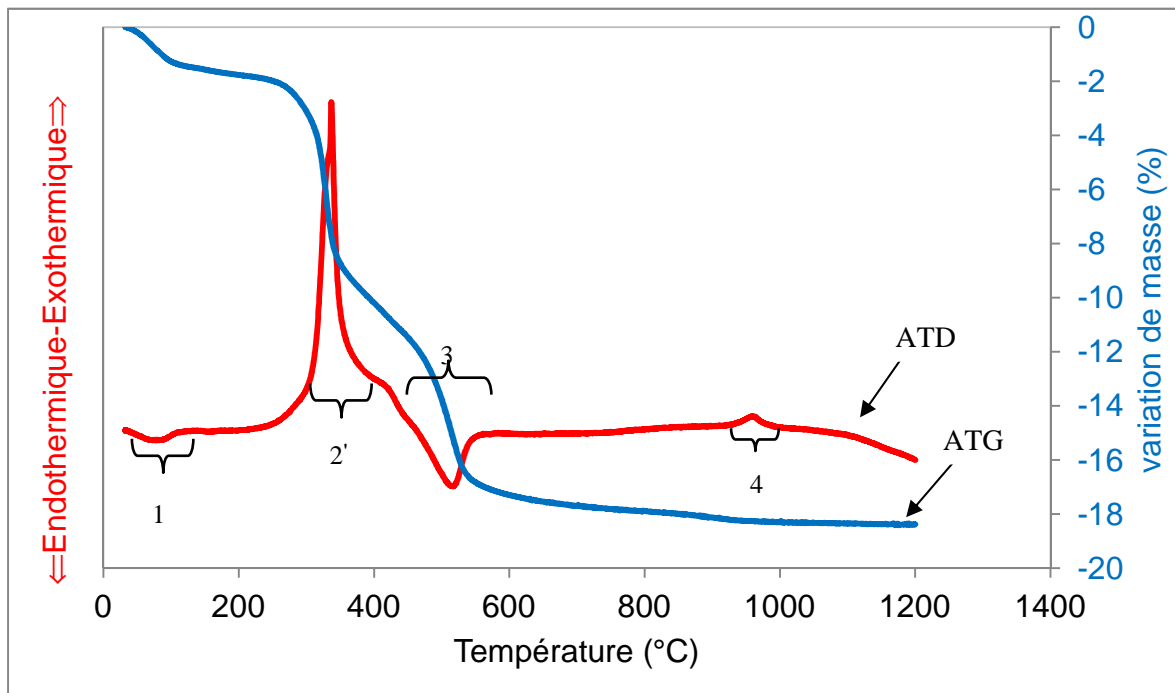


Figure II.21: Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du composé CA

✓ Les composés argileux BC, AX, AR et MG montrent des différents comportements en température en relation avec leurs compositions minéralogiques notamment des phénomènes de déshydratation jusqu'au 200°C, de déshydroxylation et de décarbonatation

à plus hautes températures.

✓ Le composite argilo-cellulosique CA présente un phénomène exothermique en plus de forte amplitude centré à 350°C, qui est en accord avec la dégradation des en température des fibres végétales qu'il comporte.

II.5.Conclusion

Dans ce chapitre, différentes méthodes de caractérisation des matières premières ont été utilisés afin de bien maîtriser les caractéristiques physico-chimique de chaque composé étudié:

- Caractérisations des granulométries, masse volumique, porosité totale, surface spécifique (BET).
- caractérisations microstructurale et minéralogique: microscopie électronique à balayage.
- Comportement en température : analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG).

Les résultats des analyses chimiques, minéralogiques et microstructurales montrent que le composé argileux BC est constitué essentiellement de minéraux argileux tels que la kaolinite et l'illite, alors que composés AX et AR contiennent de la kaolinite associée au quartz, à l'hématite, à la goethite et à la calcite. Les composés argileux MG et CA sont constitués d'un mélange phyllosilicates TO (kaolinite et halloysite) et TOT (illite, smectite et vermiculite) associés au quartz et à la goethite. En termes de morphologie, l'ensemble des composés caractérisés présentent une forte hétérogénéité avec des agrégats argileux plus au moins grossiers.

Les composés argileux BC, AX, AR et MG montrent différents comportements en température en relation avec leurs compositions minéralogiques notamment des phénomènes de déshydratation jusqu'au 200°C, de déshydroxylation et de décarbonatation entre 400 et 800°C. Le composite argilo-cellulosique CA présente un phénomène exothermique supplémentaire de faible amplitude centré à 350°C. Ce dernier est en accord avec la dégradation en température des fibres végétales qu'il comporte.

Les principaux résultats présentés vont nous permettre de mieux comprendre et d'interpréter le comportement hydro-thermo-mécaniques de ces produits, suite à l'ajout de l'eau, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

II.6.Bibliographie

A.Carlos, S.Costa, J-M.Bigham, C.A.Tormena, J.C.Pintro: Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. *Thermochimica Acta* 413 (2004) 73–79.

Bi Irie Herve Goure Doubi, Etude de la consolidation des matériaux « géomimétiques » à base d'argile latéritique : effet des acides et des phases ferriques, thèse de l'université de limoges, (2013).

C. Pradere, J.C. Batsale, J.M. Goyhénéche, R. Pailler, S. Dilhaire: Thermal properties of carbon fibers at very high temperature. *Carbon* 47 (2009) pp 737 –743.

F. Bennadji-Gridi, A. Smith J-P Bonnet : Montmorillonite nacre artificielle basée préparé via un processus de séchage. *Materials Science and Engineering: B* Volume 130, Issue 1-3 , le 15 Juin (2006) pp 132-136.

F.Avat: Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'a 300°C: transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. Thèse de l'école nationale supérieure des mines de paris et de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne (Spécialité: Energétique) (1993).

G.Lecomte-Nana ,H.Gouré-Doubi , A. Smith ,A. Wattiaux et G. Lecomte : Effet de la phase de fer sur le renforcement de matériaux «geomimetic" latéritique à base. *Applied clay sciences*, volume 70 décembre (2012) pp14-21.

K.L.Konan : Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de limoges (2006).

L.M. Casás, M. Pozo, C.P. Gómez, E. Pozo, L.D. Bessièrès, F. Plantier, J.L. Legido: Thermal behavior of mixtures of bentonitic clay and saline solutions. *Applied Clay Science* 72 (2013) pp 18–25.

L. Paama, I. Pitkanen, P. Peramaki: Analysis of archaeological samples and local clays using ICP-AES, TG-DTG and FTIR techniques. *Talanta* 51 (2000) pp 349–357.

M. George, P.G. Mussone, David C. Bressler: Surface and thermal characterization of natural fibers treated with enzymes. *Industrial Crops and Products* 53 (2014) pp 365–373.

M.Le Troedec : Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques : thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de limoges Matériaux Céramiques et Traitements de Surface (2009).

N.K. Lecomte Gisèle Laure: Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite : Thèse Pour obtenir le grade de docteur de l'université de limoges (2004).

V.Balek et M.Murat: The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals: *Thermochimica Acta* 282/283 (1996) pp 385-397.

Chapitre III : Comportement hydro-thermo-mécanique

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement hydro-thermo-mécanique des produits utilisés par la détermination des propriétés hydriques (les isothermes de désorption, la diffusivité hydrique et la masse volumique apparente), les propriétés thermo-physiques (capacité calorifique et conductivité hydrique) et les propriétés mécaniques (coefficient de contraction hydrique, module d'Young et le module de cisaillement).

III.2. Elaboration des éprouvettes et stabilisation des échantillons

III.2.1. Elaboration des éprouvettes

Les composés étudiés sont élaborés par pressage. En effet, une masse de 16 à 18 g des composés argileux AX, AR, BC, CA ou MG a été introduite dans un moule cylindrique de 25 mm de diamètre, à parois parfaitement lisses et muni d'un piston qui sert à comprimer la matière. L'ensemble moule-piston est placé entre les deux plateaux de la machine de pressage SPECAC (**figure III.1**) qui permet d'appliquer une force contrôlée lors de la mise en forme. Dans le cadre de cette étude une charge de 20 tonnes a été appliqué pour le pressage des éprouvettes. Le démoulage se fait par poussée lente du piston à travers l'une des extrémités du moule. Les échantillons obtenus par pressage ont globalement un diamètre de 25 mm et une hauteur de 15 mm (**figure III.2**). Ces sont les éprouvettes qui seront notamment utilisées pour l'étude du comportement hydro-thermo-mécanique de ces composés argileux au séchage.



Figure III. 1 : Presse SPECAC



Figure III. 2 : Echantillons du : MG, CA, AR, BC et AX

III.2.2.Stabilisation des éprouvettes

Afin d'étudier l'influence du taux d'humidité, sur l'évolution de propriétés hydriques, thermiques et mécaniques du produit, nous avons stabilisé les composés à différentes humidités relatives (HR). En effet trois échantillons par bocal de BC, AX, AR, CA ou MG sont placés sur des grilles fixées à un support métallique (**figure III.3**) à l'intérieur des six bocaux (**figure III.4**). Ces bocaux sont remplis à moitié par différentes solutions salines, permettant chacune d'obtenir une humidité relative constante à l'intérieur du bocal (**tableau III.1**). Les échantillons ne doivent pas être en contact direct avec les solutions. Les bocaux sont ensuite disposés dans une étuve régulée en température, pour maintenir les solutions de sel à une température stationnaire. Les échantillons sont pesés, puis remis dans les bocaux périodiquement, tous les deux jours, jusqu'à ce qu'ils atteignent une masse constante.



Figure III.3: Grille fixée à un support métallique

Figure III.4 : Disposition des échantillons dans le bocal

Tableau III. 1 : Les humidités relatives de différentes solutions salines (Greenspan, 1977)

sels	Humidité relative (%)			
	40C°	60C°	70°C	80C°
Li Cl	11,2	11	10,8	10,5
MgCl ₂	31,6	29,3	27,8	26,1
K ₂ CO ₃	42,3	42,12	42,1	42
NaBr	53,2	49,7	49,7	51,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	82,3	80,3	79,5	78,9
K ₂ SO ₄	96,4	95,8	95,8	95,8

III.3. Propriétés hydriques

III.3. 1. Isothermes de désorption et lissage

Les isothermes de désorption sont des paramètres utilisés pour caractériser l'interaction eau-solide dans les produits hygroscopiques. Dans le domaine du séchage, elles permettent de préciser les conditions de stockage et d'évaluer la chaleur nette de désorption.

III.3. 1.1. Méthode expérimentale

Les isothermes de désorption des composés argileux AR, AX et BC ont été déterminés à 40, 60 et 80°C, cependant ceux des composés argileux MG et CA ont été déterminés à 60, 70 et 80°C, en utilisant la méthode gravimétrique statique. En pratique, il a été considéré que l'équilibre serait atteint lorsque la différence entre trois pesées consécutives serait inférieure à 0,001g. Pour déterminer leurs teneurs en eau d'équilibre (**formule III.1**), les masses sèches des échantillons ont été déterminées après déshydratation pendant 24 heures dans une étuve à 105°C (**Chemkhi, 2008**).

$$X_{\text{éq}} = \frac{m_{\text{éq}} - m_s}{m_s} \quad (\text{III.1})$$

L'évaluation des isothermes de désorption-adsorption par différents modèles théoriques montre bien que le modèle GAB, développé par **Guggenheim (1966)**, **Anderson (1946)** et **De Boer (1968)** est un modèle théorique adopté pour ce type de produit. Ces paramètres, qui ont chacun un sens physique, permettent d'interpréter la nature de la liaison de l'eau au sein du produit.

Ce modèle peut être considéré comme l'extension du modèle moléculaire BET en tenant compte de la modification des propriétés d'adsorption dans les multicouches. De plus ce modèle peut être utilisé pour étudier les interactions eau-solide jusqu'à une humidité relative 99%.

L'expression littérale du modèle GAB s'écrit :

$$X_{\text{éq}} = \frac{X_m \cdot K \cdot C_g \cdot HR}{(1 - K \cdot HR)(1 - K \cdot HR + K \cdot C_g \cdot HR)} \quad (\text{III.2})$$

Avec : $X_{\text{éq}}$ est la teneur en eau à l'équilibre, HR est l'humidité relative, X_m est la teneur en eau de la monocouche, C_g est la constante de Guggenheim, représentant l'écart entre la chaleur de sorption de la monocouche et celle de la multicouche et K est le paramètre spécifique au modèle (représentant les propriétés de sorption des multicouches).

III.3.1.3. Résultats et discussion

III.3.1.3.1. Composés argileux AR, AX et BC

Sur les **figures III.5, III.6 et III.7** sont portés les courbes expérimentales des isothermes de désorption des composés BC, AR et AX, expérimentales et celles données par le modèle GAB, pour trois températures : 40, 60 et 80°C . Les paramètres X_m , C_g , et K , caractéristiques de chaque composé, identifiés par lissage, sont présentés dans le **tableau III.2**.

D'après les résultats obtenus, on peut dégager les remarques suivantes :

- Le modèle de GAB peut décrire correctement l'allure des différentes isothermes expérimentales des composés argileux. En effet, les coefficients de corrélations sont proches de l'unité et les erreurs standards sont relativement faibles (**tableau III.2**).
- Pour une même humidité relative, plus la température est élevée plus la teneur en eau à l'équilibre est faible.
- La quantité d'eau adsorbée sous la forme de monocouche (exprimée par la variable X_m) est relativement faible.

- Pour une même humidité relative, la teneur en eau d'équilibre du composé BC est la plus faible contrairement au composé AX qui possède toujours la valeur la plus élevée, ce qui montre bien qu'il est le plus hygroscopique en accord avec sa composition minéralogique.

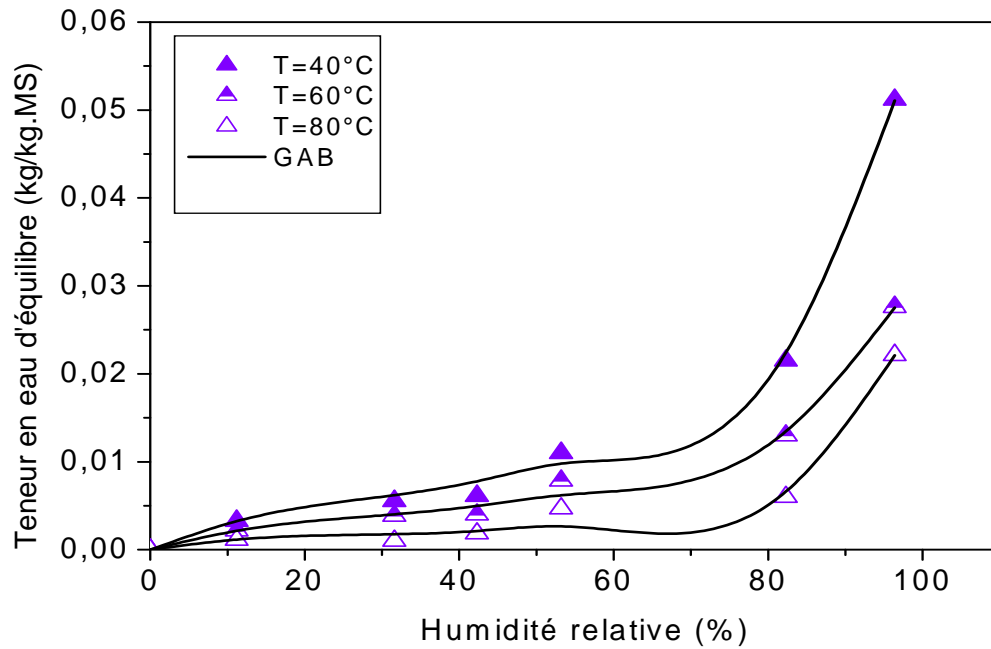


Figure III.5 : Isothermes de désorption du composé BC à différentes températures

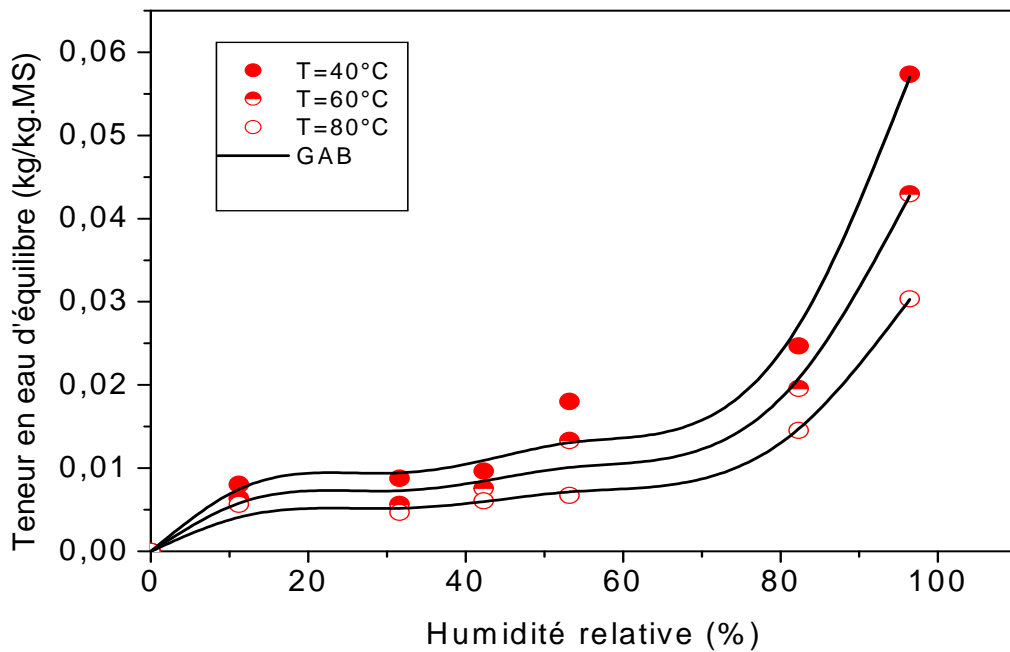


Figure III.6 : Isothermes de désorption du composé AR à différentes températures

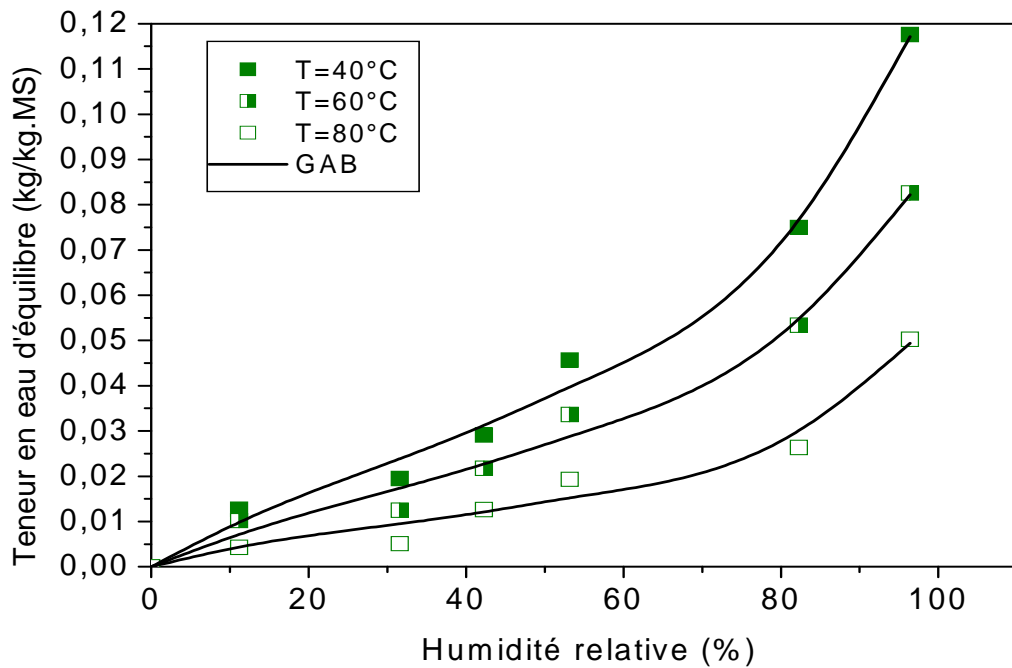


Figure III.7 : Isothermes de désorption du composé AX à différentes températures

Tableau III.2 : Résultats du lissage des courbes des isothermes de désorption des différents composés argileux par le modèle GAB

	AX			BC			AR		
T(C°)	40	60	80	40	60	80	40	60	80
K	0,0078	0,0077	0,0084	0,0092	0,0090	0,0097	0,0091	0,0091	0,0091
C_g	4,30	4,272	6,538	9,749	10,800	31,165	5,7234	3,113	3,55
X_m	0,0306	0,0226	0,0084	0,0054	0,0035	0,0013	0,0067	0,0052	0,0036
R² (%)	99,3	98,81	97,29	99,19	99,27	98,57	98,47	98,71	99,54
S,E	2.10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	3,8 10 ⁻⁶	9,83.10 ⁻⁷	1,28.10 ⁻⁶	8,31.10 ⁻⁶	3,98.10 ⁻⁶	7,01.10 ⁻⁷

✓ *L'affinité pour l'isotherme de ces composés argileux croît dans le sens BC <AR <AX, cela se justifie par la composition minéralogique de ces composés argileux. En effet, le composé BC comporte plus de la kaolinite comme composé majeur qui est faiblement hygroscopique comparativement à l'illite et la smectite qui sont en proportions importantes dans les composés AR et AX. Le séchage convectif de ces deux derniers composés nécessite plus d'énergie que celui de BC.*

III.3.1.3.2. Composés argileux MG et CA

Les isothermes de désorption expérimentales et celles données par le modèle GAB, du composé MG, pour trois températures : 60, 70 et 80°C sont portés sur la **figure III.8**. Les paramètres X_m , C_g , et K , caractéristiques du composé MG, identifiés par lissage, sont présentés dans le **tableau III.3**.

Pour le composé CA, le modèle de GAB n'est plus pertinent. Les points expérimentaux ont pu être modélisés en utilisant le modèle de DENT. Ce modèle consiste à appliquer la relation suivante (III.3):

$$X_{eq} = \frac{H r}{A \cdot H r^2 + B \cdot H r + C} \quad (III.3)$$

Les résultats obtenus pour le composé CA sont prouvés dans la **figure III.9** et le **tableau III.4**.

- Pour une même humidité relative, le teneur en eau d'équilibre du composé CA est plus faible que pour le composé MG (**figure III.10**). Cette tendance met en évidence le rôle de l'ajout des fibres végétales au composé MG qui induit une diminution de l'adsorption de l'eau à cause de leur critère hydrophobe.

Tableau III.3. Résultats du lissage des courbes des isothermes de désorption du composé MG par le modèle GAB

Produit	MG		
	60	70	80
K	0,0088	0,0086	0,0084
C_g	13,084	13,4364	1,659
X_m	0,0285	0,0277	0,0221
R² (%)	98,55	99,86	98,89
S, E	0,00009	5,80.10 ⁻⁶	0,00003

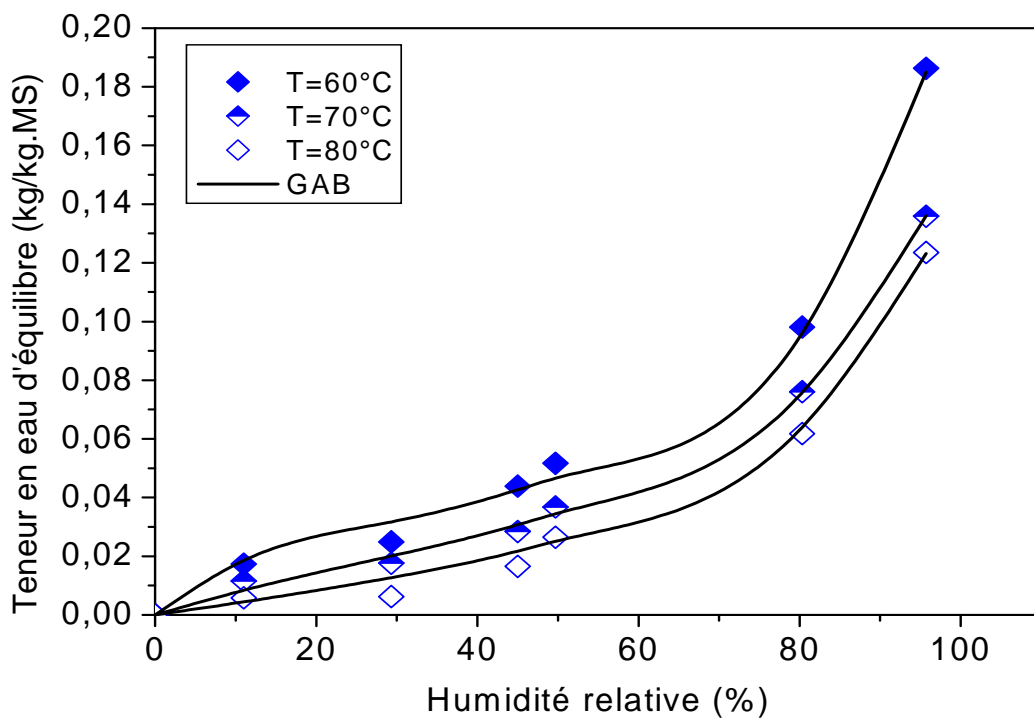


Figure III.8 : Isothermes de désorption du composé MG à différentes températures

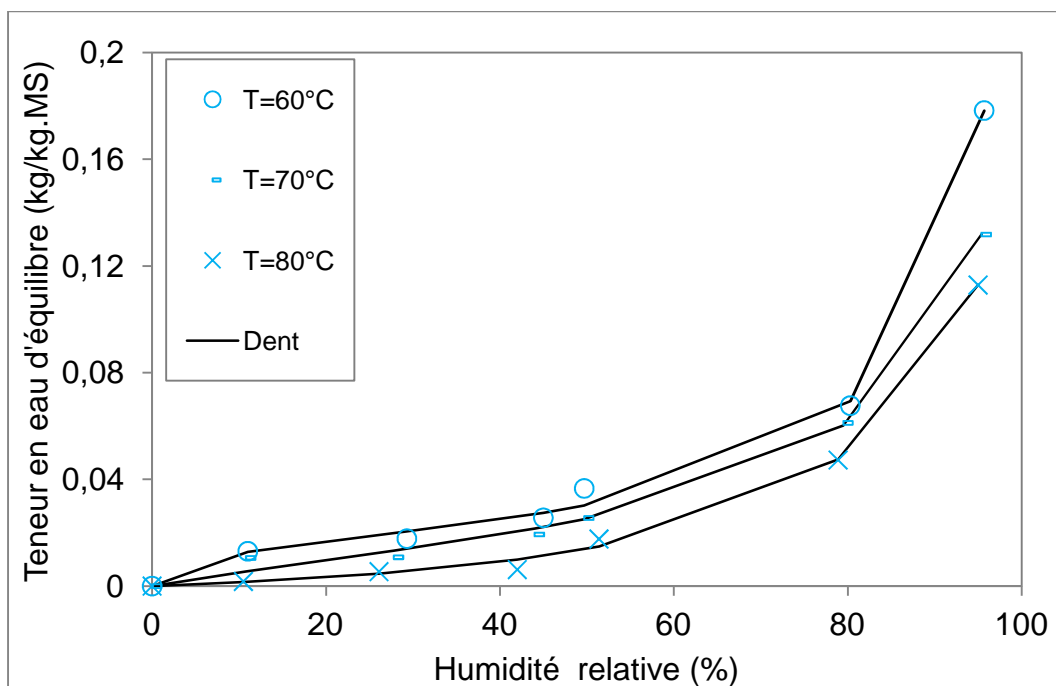


Figure III.9 : Isothermes de désorption du composé CA à différentes températures

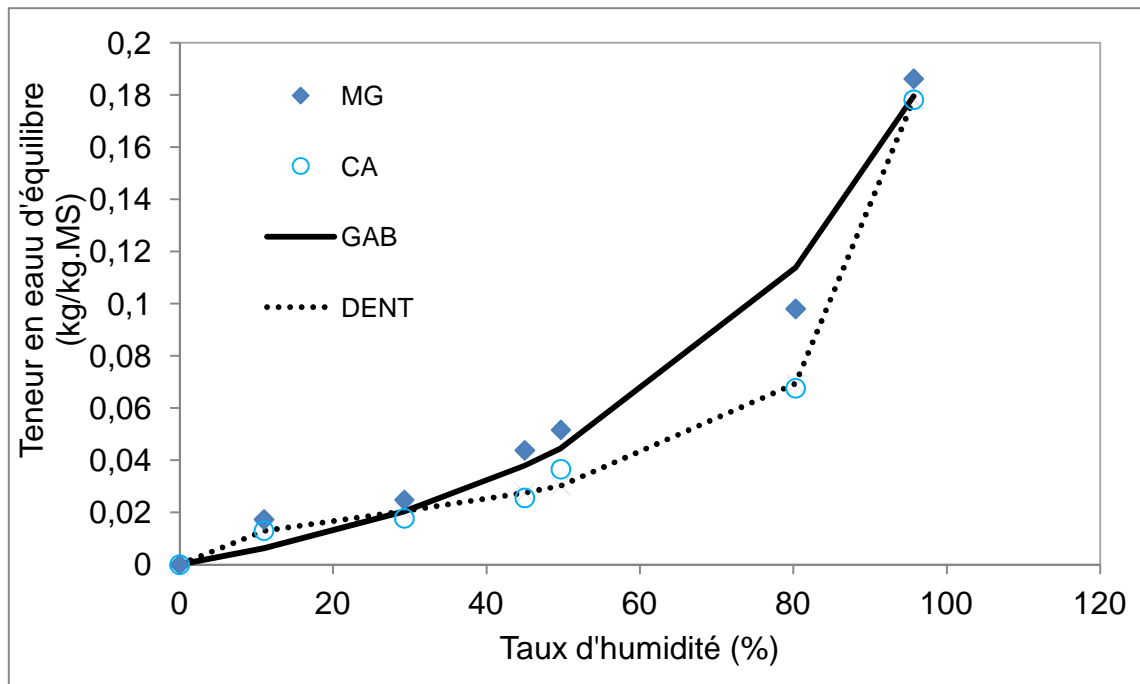


Figure III.10 : Comparaison des isothermes de désorption des composés CA et MG à T=60°C

Tableau III.4. Résultats du lissage des courbes des isothermes de désorption du CA par le modèle DENT

	60	70	80
A	-52.6556	-33.3115	34.9179
B	52.3908	20.7427	-111.598
C	3.4588	17.7594	82.9242
R ² (%)	99.95	99.9	99.98
S, E	0.0043	0.0026	0.0024

III.3. 2. Masse volumique apparente

La connaissance de l'évolution de la masse volumique d'un produit humide, en fonction de la teneur en eau est aussi une propriété importante caractérisant le comportement hydrique du produit à sécher. Cette propriété intervient dans le calcul des différentes caractéristiques du produit telles que, la conductivité thermique, la porosité, la diffusivité hydrique.

Au cours du séchage, la masse volumique d'un matériau rigide a tendance à diminuer à cause des pertes en eau. Et dans le cas d'un matériau rétractable, la masse volumique a tendance à augmenter si la densité du solide est supérieure à l'unité puisque le solide remplace l'eau.

III.3.2.1. Méthodes expérimentales

Les masses volumiques apparentes des composés argileux étudiés ont été mesurées, à l'aide d'un dispositif expérimental, basé sur le principe d'Archimède (**figure III.11**). Cette méthode consiste à déterminer la masse d'un échantillon dans l'air et dans un liquide inerte vis-à-vis des produits. Le toluène, qui a l'avantage de ne pas interagir avec les constituants de ce type de produit et d'assurer l'immersion complète de l'échantillon a été utilisé comme milieu liquide. La masse volumique apparente est calculée à l'aide de la relation suivante (formule donnée par le constructeur de l'appareil de mesure) :

$$\rho_{app} = \frac{w(a) * [\rho(f) - 0,0012 \text{ g/cm}^3]}{0,99983 * G} + 0,0012 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{III.4})$$

Avec:

$\rho(f)$: masse volumique du liquide

$G = w(a) - w(f)$: poussée hydrostatique appliquée au solide immergé

$w(a)$: poids du solide dans l'air

$w(f)$: poids du solide dans le liquide

$0,0012 \text{ g/cm}^3$: masse volumique de l'air dans les conditions ambiantes.



Figure III.11 : Dispositif de mesure de la masse volumique (LETTM).

III.3. 2.2. Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux représentés sur **les figures III.12 et III.13**, montrent que la masse volumique apparente des différents composés argileux augmente au début du séchage, passe par un maximum et diminue par la suite. Ce même comportement a été trouvé par **Mihoubi, 2004** et **Chemkhi, 2008** dans le cas de l'argile. En effet, dans la première partie du séchage, la masse volumique des constituants de la matrice solide est supérieure à celle du liquide évaporé et comme ces produits sont des produits déformables, le remplacement du liquide par le solide au cours du procédé entraîne l'augmentation de la masse volumique. Dans la deuxième partie du séchage, le phénomène de croûtage superficiel du volume de l'échantillon et l'augmentation de la porosité peuvent expliquer la diminution de la masse volumique avec la teneur en eau.

La masse volumique est indépendante de la température, surtout dans la première partie de séchage conformément à plusieurs travaux de la littérature (**Kechaou, 1989 ; Jomaa, 1990 ; Aregba et al., 1990**) (voir annexe 3).

Pour chaque composé, la courbe en trait continu (**figures III.12 et III.13**) représente une courbe de lissage par une corrélation empirique, permettant de relier la masse volumique (moyennée sur les trois températures d'étude) à la teneur en eau. Ces corrélations ont pour expressions :

$$AX \Rightarrow \rho_{\text{app}}(X) = 2260,74 \exp \left(-\frac{(X-0,102)^2}{2*(0,270)^2} \right) \quad (R^2=0,98) \quad (\text{III.5})$$

$$BC \Rightarrow \rho_{\text{app}}(X) = 1986,64 \exp \left(-\frac{(X-0,19)^2}{2*(0,417)^2} \right) \quad (R^2=0,97) \quad (\text{III.6})$$

$$AR \Rightarrow \rho_{\text{app}}(X) = 2240,75 \exp \left(-\frac{(X-0,108)^2}{2*(0,290)^2} \right) \quad (R^2=0,96) \quad (\text{III.7})$$

$$MG \Rightarrow \rho_{\text{app}}(X) = 1779,43 \exp \left(-\frac{(X-0,214)^2}{2*(0,495)^2} \right) \quad (R^2=0,96) \quad (\text{III.8})$$

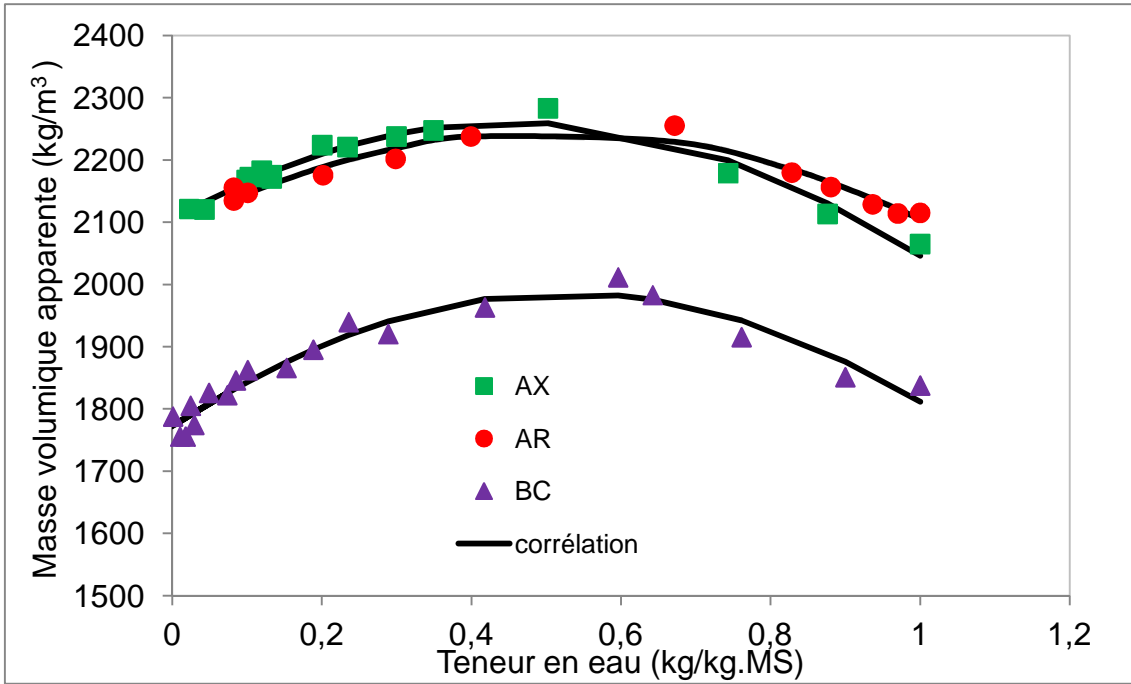


Figure III.12 : Evolution de la masse volumique des composés AR, AX et BC avec la teneur en eau.

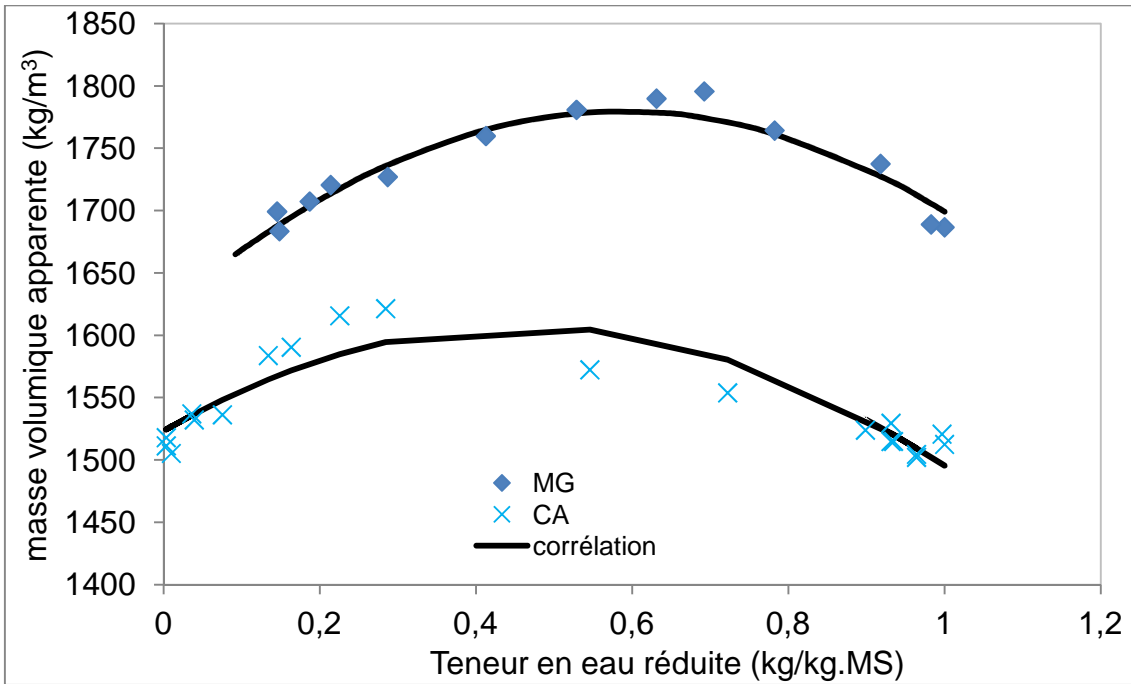


Figure III.13 : Evolution de la masse volumique des composés MG et CA avec la teneur en eau réduite.

$$CA \Rightarrow \rho_{app}(X) = 1607,24 \exp\left(-\frac{(X-0,178)^2}{2*(0,544)^2}\right) \quad (R^2=0,87) \quad (III.9)$$

La figure III.14 illustre le résultat optimal obtenu pour le comportement du composé CA.

La figure III.14 montre que la présence de fibres semble apporter une certaine complexité au comportement. L'amélioration de la modélisation nécessite l'utilisation de deux lois pour mieux comprendre son évolution.

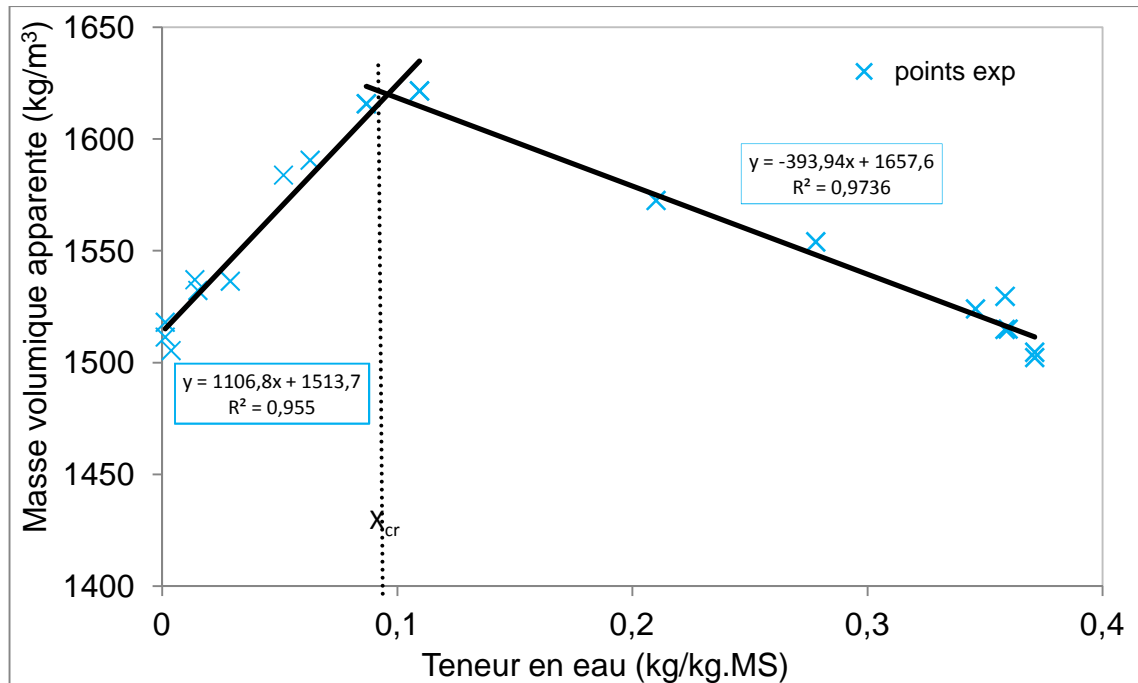


Figure III.14 : Evolution de la masse volumique du composé CA avec la teneur en eau.

III.3.4. Diffusivité hydrique

III.3.4.1. Méthodes

Les diffusivités hydriques de nos deux produits ont été déterminées, à partir des cinétiques expérimentales de séchage, à travers la modélisation et l'identification des paramètres, en se basant sur la solution analytique de la loi de Fick. Cette méthode fournissant une valeur moyenne de la diffusivité peut être considérée suffisante pour des calculs en ingénierie des procédés.

En supposant que le transfert d'humidité est monodirectionnel, que la diffusivité est constante et que l'échantillon est homogène (Crank, 1958), l'équation de diffusion de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \text{div}(\overrightarrow{D \text{ grad} X}) \quad (\text{III.10})$$

où X est la teneur en eau et D la diffusivité hydrique.

En supposant que la distribution de la teneur en eau initiale est uniforme, la résistance au transfert de masse externe est négligeable, l'épaisseur de l'échantillon est constante et la teneur finale en eau d'équilibre est proche de zéro, la solution de cette équation proposée par **Crank, 1975** est :

$$\frac{X}{X_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\left(\frac{2n+1}{4}\right)\pi^2 \frac{Dt}{e^2}\right) \quad (\text{III.11})$$

X est la teneur en eau de l'échantillon, X_0 est la teneur en eau initiale, e est l'épaisseur de l'échantillon séché par l'une des ses grandes faces. Cette solution n'est valable que pendant la phase à vitesse décroissante est donc quand la teneur en eau est au dessous de la valeur critique (voir **figures IV.9 et IV.10** du chapitre suivant).

En appliquant l'équation III.10 à la détermination de la diffusivité, la teneur en eau initiale X_0 devient la première valeur critique ($X_0=X_{cr}$) et le temps t doit être initialisé au démarrage de la phase à vitesse décroissante. L'équation III.11 peut être simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{X}{X_{cr}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D(t-t_{cr})}{4 e^2}\right] \quad (\text{III.12})$$

Et elle peut être transformée en une fonction linéaire du temps sous la forme :

$$\ln \frac{X}{X_{cr}} = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D}{4} \frac{(t-t_{cr})}{e^2} \quad (\text{III.13})$$

Ainsi, la diffusivité hydrique est calculée à partir des pentes des courbes, représentant le logarithme de la teneur en eau relative en fonction du rapport temps sur épaisseur de l'échantillon au carré.

III.4.3.2. Résultats et discussion

III.4.3.2.1. Composés argileux AR, AX et BC

Les courbes permettant de déterminer les différentes diffusivités hydriques des composés AX, AR et BC sont présentées sur **les figures III.15, III.16 et III.17**.

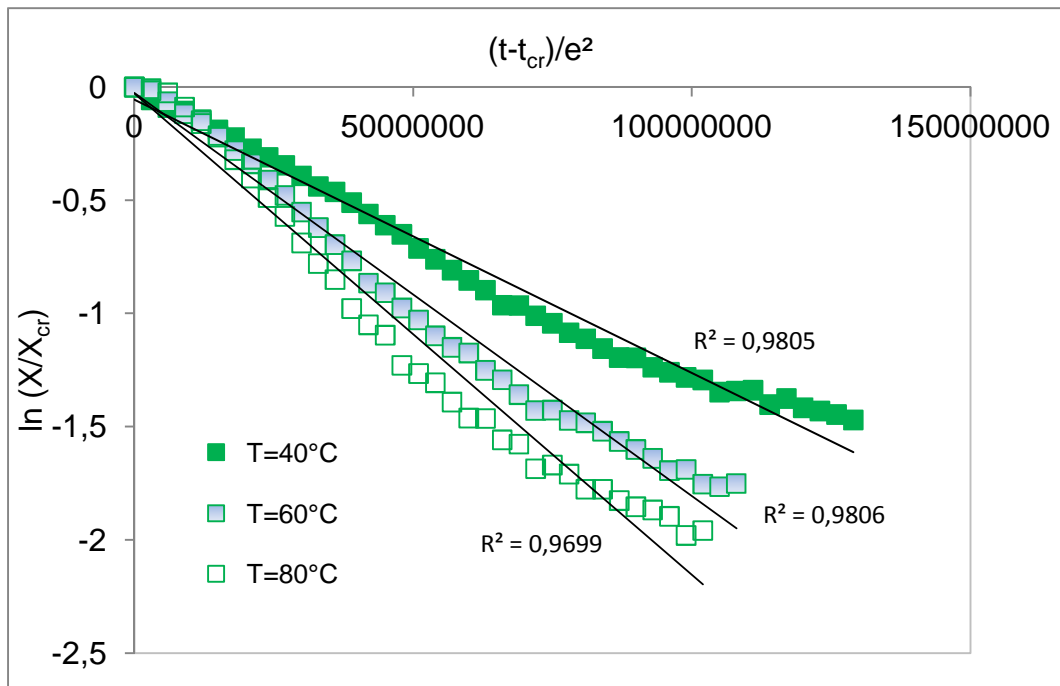


Figure III.15 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé AX en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

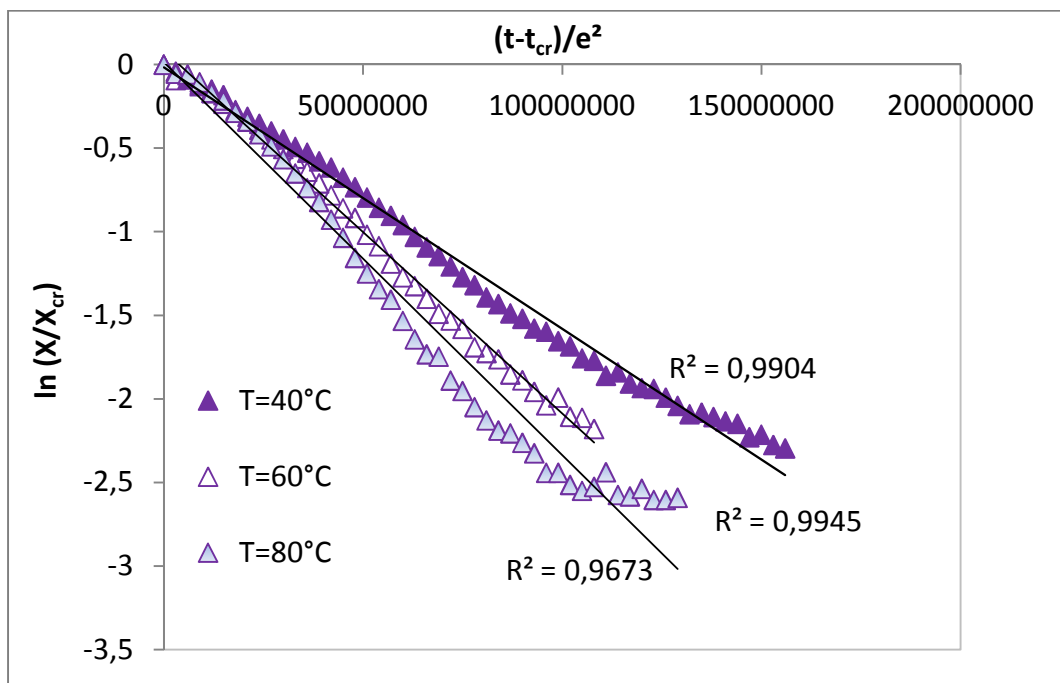


Figure III.16 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé BC en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Tableau III.5: Valeurs des diffusivités massiques des composés AX, AR et BC pour différentes températures

	T(°C)	HR (%)	D (10 ⁻⁸ .m ² .s ⁻¹)	D _{moy} (10 ⁻⁸ .m ² .s ⁻¹)
AX	40	20	0,491	0.682
	60	20	0,722	
	80	20	0,832	
AR	40	20	0,575	0.876
	60	20	0,901	
	80	20	1,152	
BC	40	20	0,633	0.822
	60	20	0,880	
	80	20	0,953	

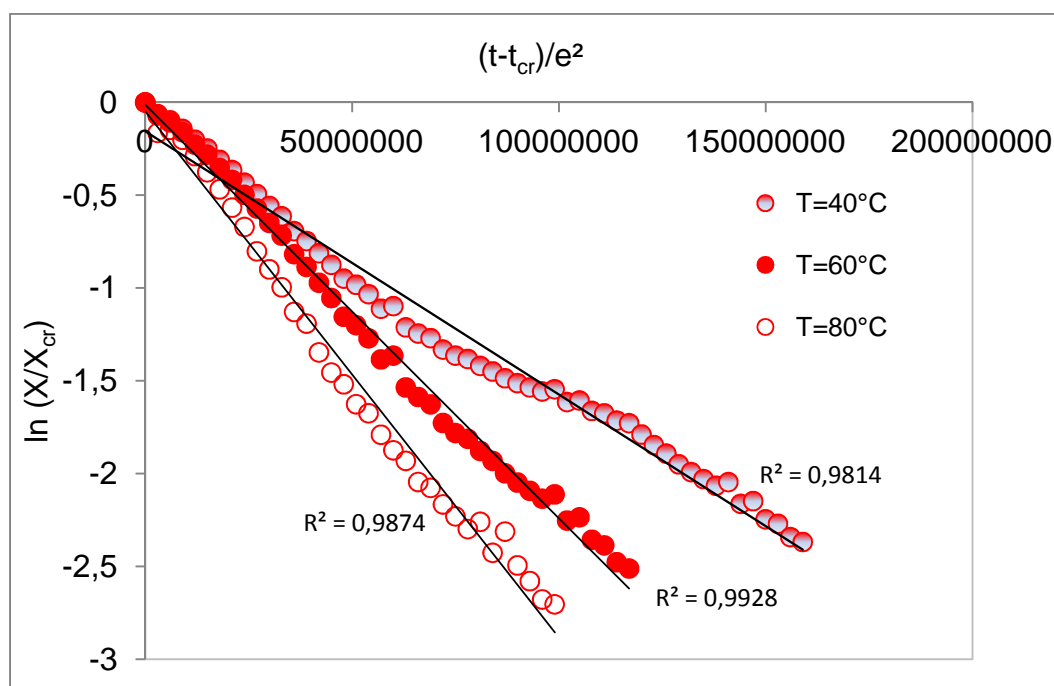


Figure III.17 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé AR en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

D'après les résultats présentés dans le **tableau III.5**, les valeurs des diffusivités pour les différentes températures sont en général, comparables à celles de la littérature pour le même type de composé (Mihoubi, 2004 ; Chemkhi et al., 2004). On note également une augmentation significative de la diffusivité hydrique avec la température, unanimement confirmé dans la littérature (Hussain et Dincer, 2003).

III.4.3.2.2. Composés argileux MG et CA

Les courbes permettent de déterminer les différentes diffusivités hydriques des composés MG et CA sont présentés sur les figures III.18 et III.19.

- Le tableau III.6 montre que les valeurs des diffusivités hydriques de deux composés MG et CA augmentent avec l'augmentation de la température de séchage.

- D'après les résultats présentés dans le tableau III.6, les valeurs des diffusivités pour les différentes températures, augmentent avec l'ajout des fibres végétales.

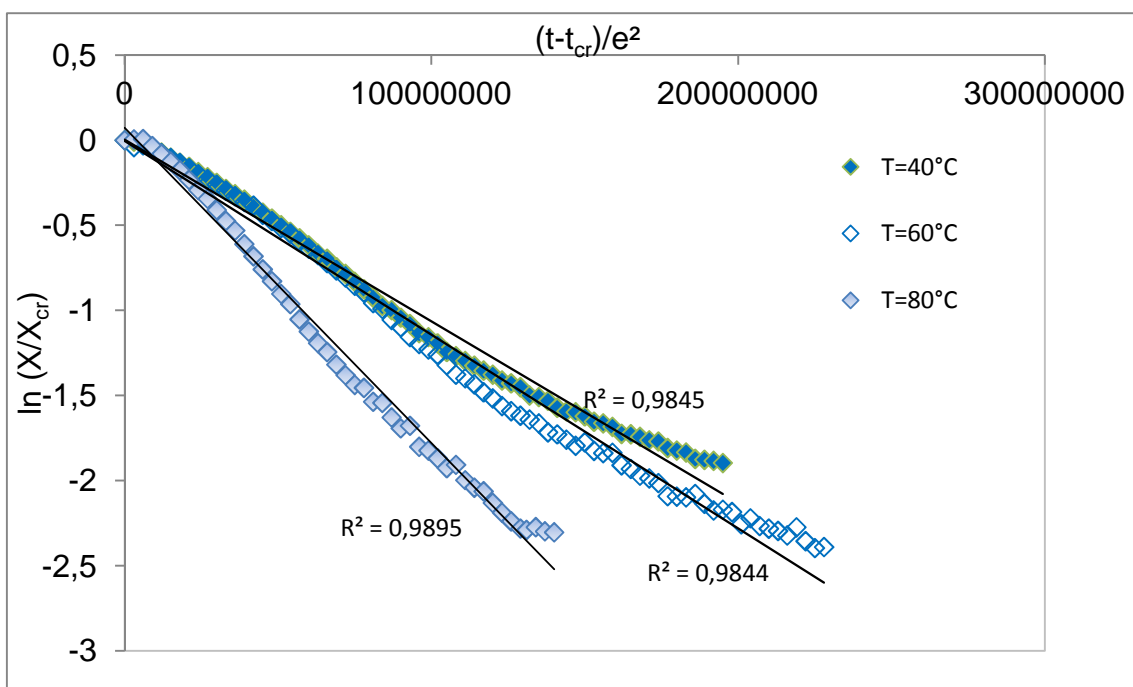


Figure III.18 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé MG en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

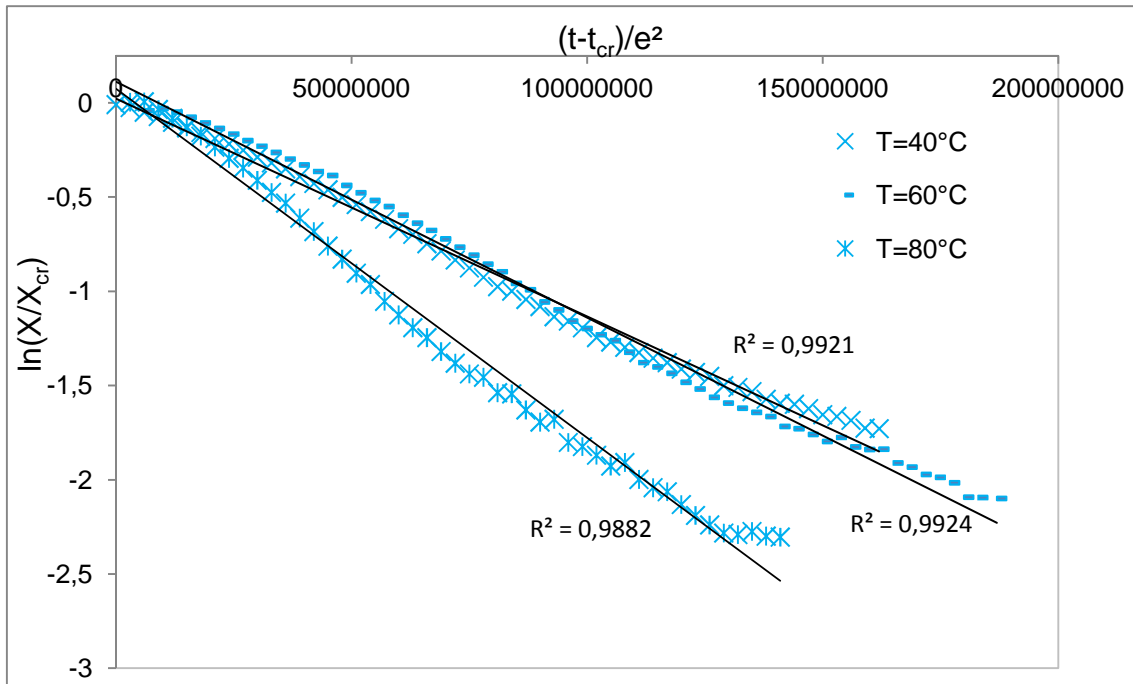


Figure III.19 : Logarithme de la teneur en eau moyenne relative d'un échantillon du composé CA en fonction du rapport temps sur épaisseur au carrée.

Tableau III.6: Valeurs des diffusivités massiques des composés MG et CA pour différentes températures

	T(°C)	HR (%)	D (10 ⁻⁸ .m ² .s ⁻¹)	D _{moy} (10 ⁻⁸ .m ² .s ⁻¹)
MG	40	20	0,433	0,549
	60	20	0,462	
	80	20	0,751	
CA	40	20	0,461	0,591
	60	20	0,530	
	80	20	0,781	

✓ *Le pouvoir d'adsorption de l'eau (exprimé par X_m) varie d'un composé argileux à l'autre et en relation avec la surface spécifique. En effet, en comparant les valeurs des X_m des composés argileux AX, AR et BC, le composé AX (surface spécifique = 23,63) a toujours la valeur la plus élevée puis le composé AR (surface spécifique = 18,30) et le composé BC (surface spécifique = 8,34) a la valeur la plus faible.*

✓ *Les résultats de comparaison des isothermes de désorption de deux composés argileux CA et MG vérifient bien le but de l'ajout des fibres végétales au composé MG pour aboutir à un nouveau composé CA utilisé pour la conservation des objets contre l'humidité.*

- *Les isothermes de désorption peuvent ensuite être utilisés pour la détermination des propriétés thermo-dynamiques des ces différents composés argileux.*
- *La variation du pouvoir d'absorption d'eau et de la masse volumique d'un composé argileux à l'autre, va aussi influencer les propriétés thermiques de ces derniers.*

III.4. Propriétés thermo-physiques

III.4.1. Chaleur isostérique et la différence d'entropie

A partir des isothermes, il est possible de déterminer plusieurs propriétés thermodynamiques : la chaleur isostérique de sorption qui est une mesure du degré de liaison de l'eau et de la quantité d'énergie à fournir pour libérer cette eau (Amadou, 2007), la variation d'entropie, la température isokinetic et l'enthalpie.

III.4.1.1.Méthode

La chaleur de sorption ($Q_{st,n}$) peut être déterminée à partir des isothermes de désorption à partir de l'équation de Clausius Clapeyron (Tsami, 1996; Veltchev et al, 2000). C'est la chaleur supplémentaire à fournir par rapport à la chaleur latente de vaporisation de l'eau pour évaporer une molécule d'eau liée dans le domaine hygroscopique. D'après la formule de Clausius Clapeyron, l'équation d'un isostère de sorption est donnée par l'expression (III.14):

$$\ln(a_w) = - \left[\frac{Q_{st,n}}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] + \text{const} \quad (\text{III.14})$$

La pente des isostères permet de déterminer, pour chaque teneur en eau d'équilibre, la chaleur isostérique correspondante.

La variation d'entropie (ΔS) est liée au nombre de sites de sorption disponible à un niveau d'énergie spécifique. Ce paramètre peut être calculé à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz comme suit (Simal et al. 2007; Eim et al. 2011, Ouertani.2014) :

$$\Delta S = \frac{Q_{st,n} - \Delta G}{T} \quad (\text{III.15})$$

Etant donné :

$$\Delta G = -RT \ln(a_w) \quad (\text{III.16})$$

En remplaçant (III.16) dans (III.15) on obtient :

$$-\ln(a_w) = \frac{Q_{st,n}}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{III.17})$$

*Théorie de la compensation enthalpie-entropie :

La théorie de la compensation enthalpie-entropie a été largement étudiée depuis plusieurs processus physiques et chimiques (Aguerre et al., 1986 ; Cesar et al., 1996 ; Al-Muhtaseb et al., 2004). Selon cette théorie, il existe une relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie pour une réaction spécifique (Leffler., 1955 ; McMin., 2005) qui est donnée par l'équation :

$$Q_{st,n} = T_\beta \Delta S + \Delta G_\beta \quad (\text{III.18})$$

Avec :

T_β présente la température à laquelle toutes les réactions se déroulent à la même vitesse (isokinetic temperature) et ΔG_β est l'enthalpie libre à la température spécifique (T_β). Le signe de ΔG_β indique si la sorption de l'eau est un processus spontané (négatif) ou non-spontané (positif). Les valeurs ΔG_β et T_β ont été calculées à l'aide de la régression linéaire des données expérimentales en utilisant l'équation (III.18).

III.4.1.2. Résultats et discussion

III.4.1.2.1. Composés argileux AR, AX et BC

Les courbes des isostères de désorption pour BC, AR et AX sont représentées sur les **figures III.20, III.21 et III.22**. La chaleur isostérique nette de désorption pour les composés BC, AR et AX en fonction de la teneur en humidité obtenue en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron représentée sur la **figure III.23**, montre que la chaleur isostérique nette de désorption augmente en continue avec la diminution de la teneur en eau pour les trois produits. L'importance de la chaleur isostérique nette de désorption à faible teneur en

humidité est une indication de la forte l'interaction eau-surface solide dans le produit. En effet, pour une teneur en humidité donnée, la chaleur nécessaire pour évaporer l'eau dans la région hygroscopique est la même (37 KJ/mol) pour les composés AR et BC et est plus élevée que pour le composé AX (30 KJ/mol).

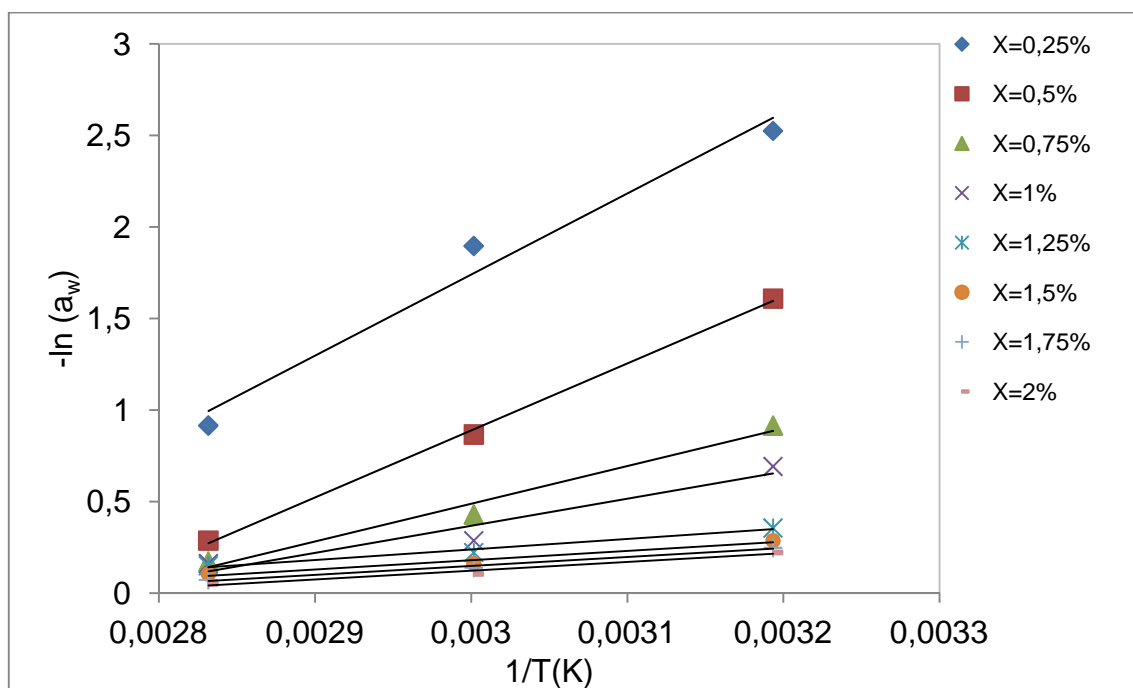


Figure III.20 : Isostères de désorption du composé BC

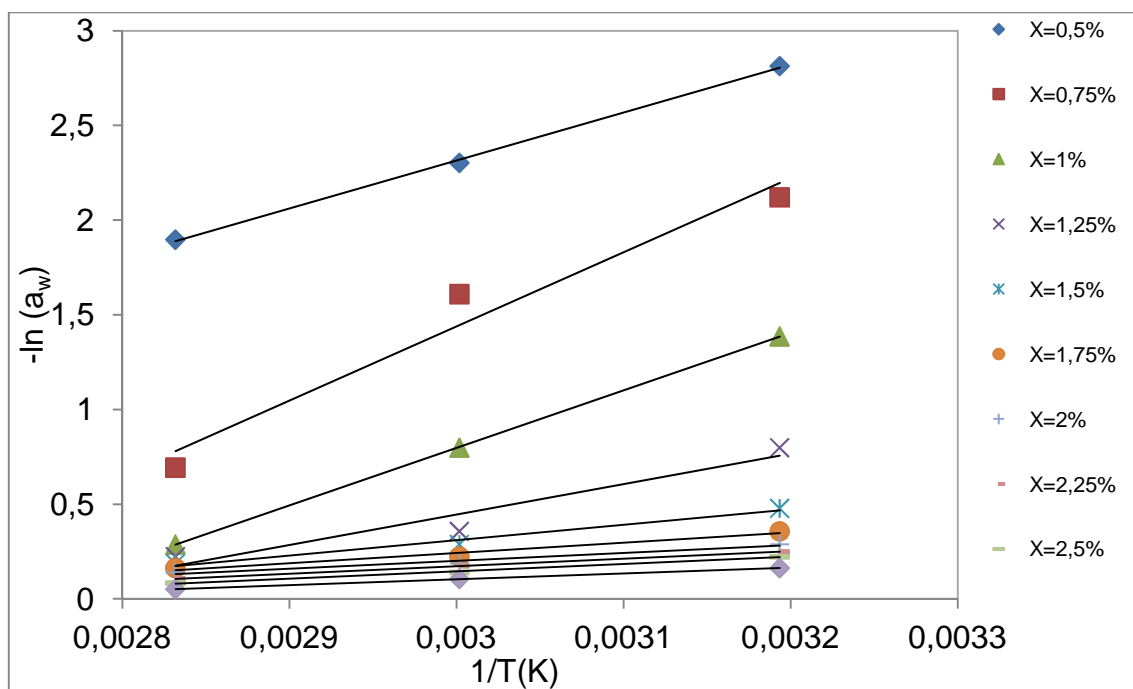


Figure III.21 : Isostères de désorption du composé AR

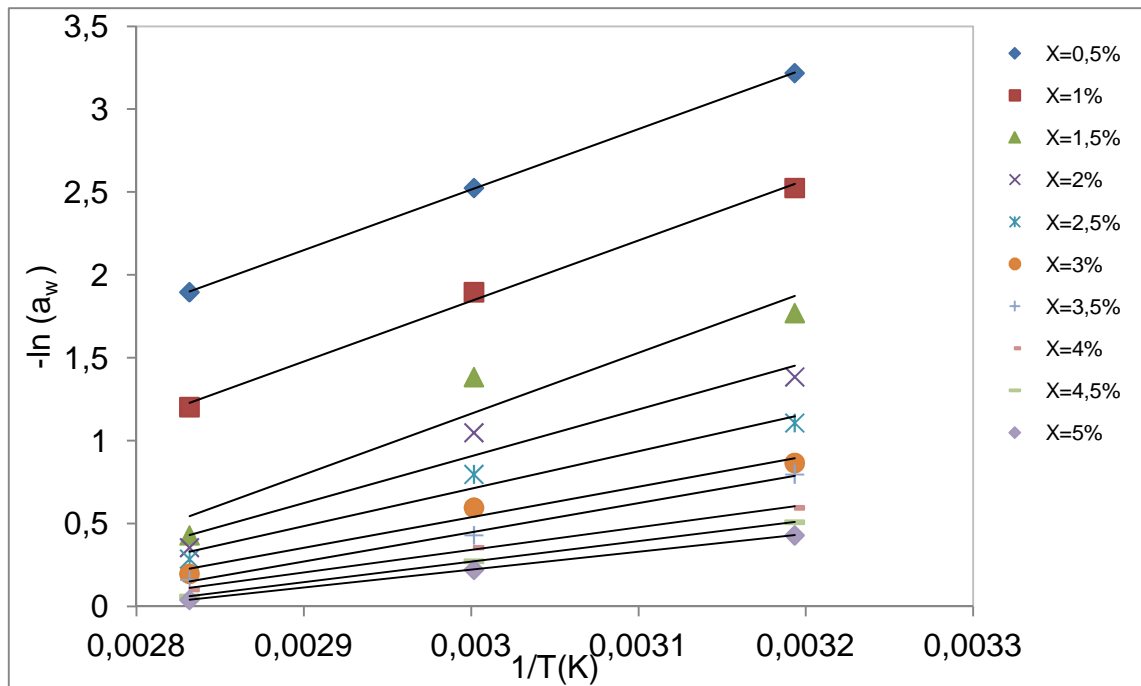


Figure III.22 : Isostères de désorption du composé AX

L'évolution la chaleur isostérique nette de désorption avec la teneur en eau peut être corrélée par une fonction polynomiale de degré 2 pour les composés BC et AR, et de degré 3 pour le composé AX :

$$AR \Rightarrow Q = 67113*(X_{\text{éq}})^2 - 3791,9*(X_{\text{éq}}) + 55,647 \quad (R^2=0,98) \quad (\text{III.19})$$

$$BC \Rightarrow Q = 149315*(X_{\text{éq}})^2 - 5287,8*(X_{\text{éq}}) + 50,23 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.20})$$

$$AX \Rightarrow Q = 342003*(X_{\text{éq}})^3 - 23802*(X_{\text{éq}})^2 - 122,17*(X_{\text{éq}}) + 32,3 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.21})$$

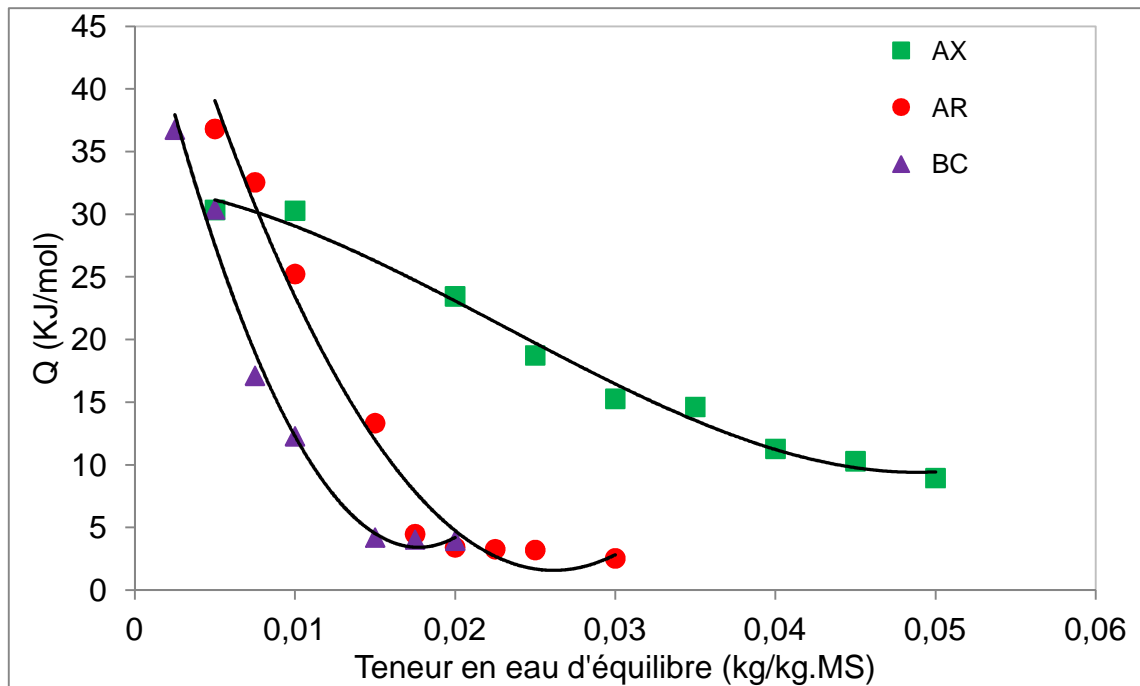


Figure III.23 : Chaleur nette de désorption des composés : BC, AX et AR.

La **figure III.24** représente la variation d'entropie pour les composés BC, AX et AR en fonction de la teneur en humidité d'équilibre. Cette variation d'entropie augmente avec la diminution de la teneur en eau d'équilibre. Les données de l'entropie présentent une forte dépendance vis-à-vis du taux d'humidité d'équilibre.

L'évolution de la variation d'entropie avec la teneur en eau d'équilibre peut être corrélée par une fonction polynomiale de degré 3 pour les composés AX et AR et de degré 2 pour le composé BC :

$$AR \Rightarrow \Delta S = -7.10^6 * (X_{\text{éq}})^3 + 613914 * (X_{\text{éq}})^2 - 16791 * (X_{\text{éq}}) + 158,32 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.22})$$

$$BC \Rightarrow \Delta S = 415167 * (X_{\text{éq}})^2 - 14528 * (X_{\text{éq}}) + 135,54 \quad (R^2= 0,98) \quad (\text{III.23})$$

$$AX \Rightarrow \Delta S = 764875 * (X_{\text{éq}})^3 - 58821 * (X_{\text{éq}}) + 10,884 * (X_{\text{éq}}) + 76,533 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.24})$$

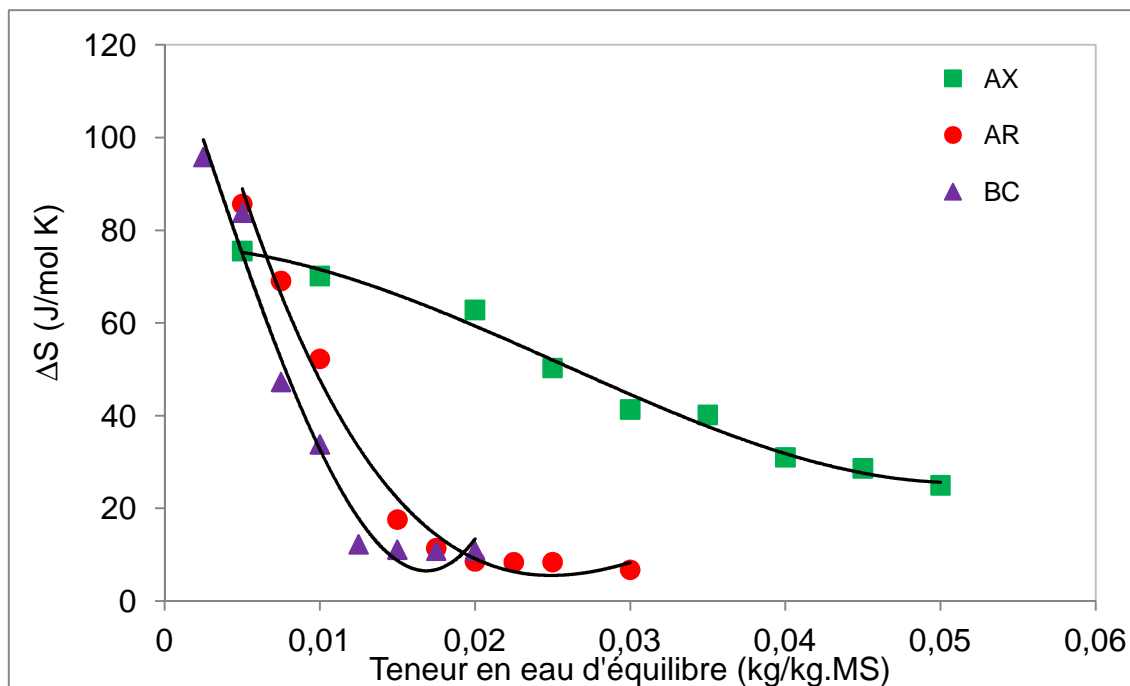


Figure III. 24 : L'évolution d'entropie en fonction de la teneur en eau d'équilibre des composés BC, AX et AR.

La **figure III.25** montre une bonne relation linéaire reliant la chaleur nette de désorption et l'évolution d'entropie pour les différents produits, à différentes températures. La température isocinétique et l'enthalpie libre (ΔG_{β}) ont été déterminées par régression linéaire de l'équation (III.24) et sont présentés dans le **tableau III.7** :

$$AR \Rightarrow Q = 0,4485 \Delta S + 0,5028 \quad (R^2=0,98) \quad (III.25)$$

$$AX \Rightarrow Q = 0,438 \Delta S - 2,546 \quad (R^2=0,99) \quad (III.26)$$

$$BC \Rightarrow Q = 0,3757 \Delta S - 0,2187 \quad (R^2=0,99) \quad (III.27)$$

Les valeurs négatives des (ΔG_{β}) des composés AX et BC indiquent qu'il s'agit d'un processus de désorption spontanée et la valeur positive (ΔG_{β}) pour AR montre que le processus de désorption est non-spontané.

Tableau III.7 : Les valeurs de ΔG_{β} et du T_{β} des composés BC, AX et AR

	AR	AX	BC
T_{β} (K)	448,5	438	375,7
ΔG_{β} (J/mol)	+502,8	-2546,2	-218,7

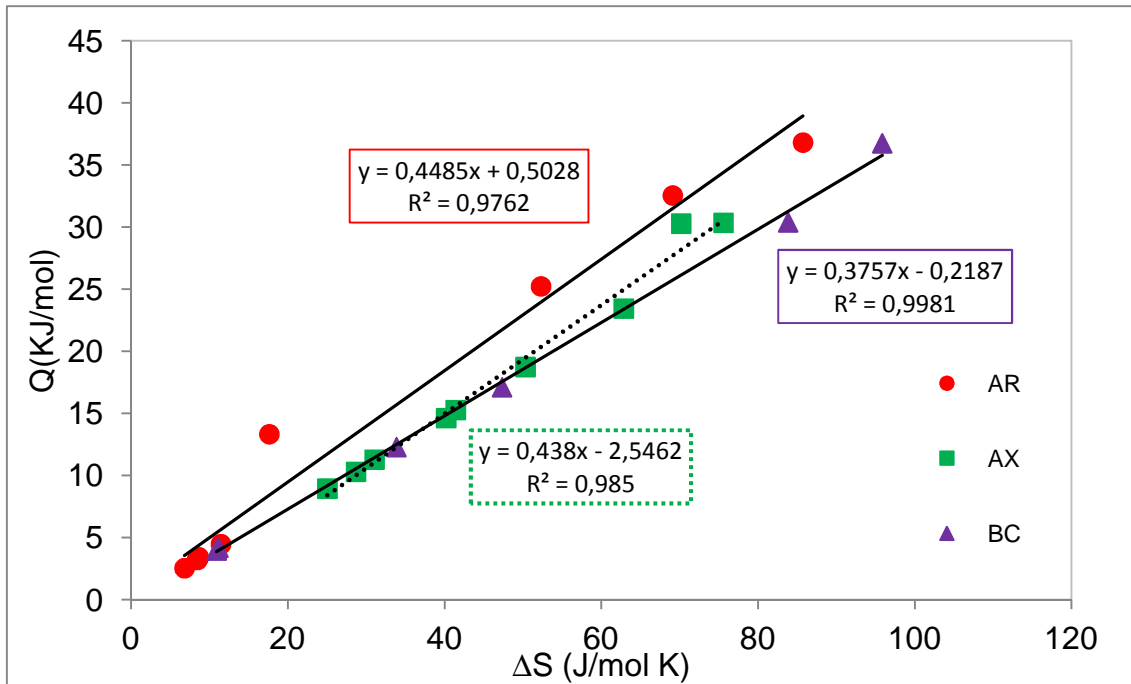


Figure III. 25 : Evolution de la chaleur de désorption en fonction de la variation d'isotropie des composés BC, AX et AR

III.4.1.2.2. Composés argileux MG et CA

Les courbes des isostères de désorption pour MG et CA sont représentés sur les figures III.26 et III.27. L'évolution de la chaleur isostérique nette de désorption pour les deux produits en fonction de la teneur en humidité, obtenue en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron, est présentée sur la figure III.28.

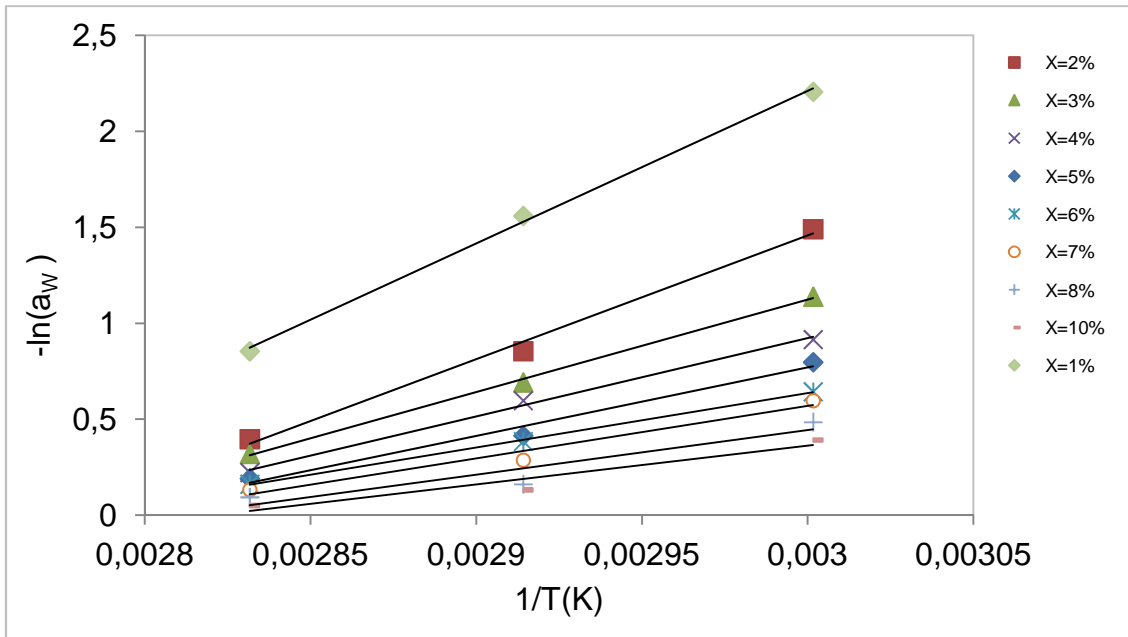


Figure III.26 : Isostères de désorption de CA

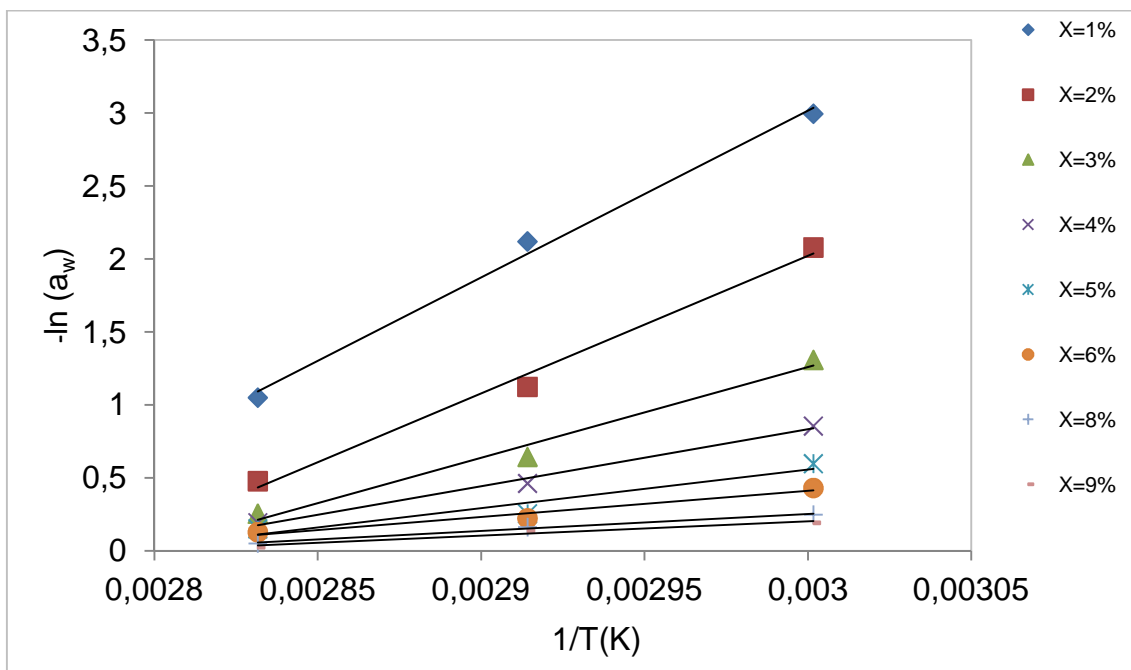


Figure III.27 : Isostères de désorption du composé MG

La **figure III.28** montre que l'ajout des fibres végétales au composé MG a permis de diminuer la chaleur nécessaire pour évaporer l'eau dans la région hygroscopique, de 95 KJ/mol à 65 KJ/mol ce qui représente une amélioration de près de 31% sur l'énergie nécessaire pour le séchage.

L'évolution la chaleur isostérique nette de désorption avec la teneur en eau a été corrélée par une fonction exponentielle :

$$MG \Rightarrow Q = 150,77 \exp(-37,87 * X_{\text{éq}}) \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.28})$$

$$CA \Rightarrow Q = 67,74 \exp(-15,45 * X_{\text{éq}}) \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.29})$$

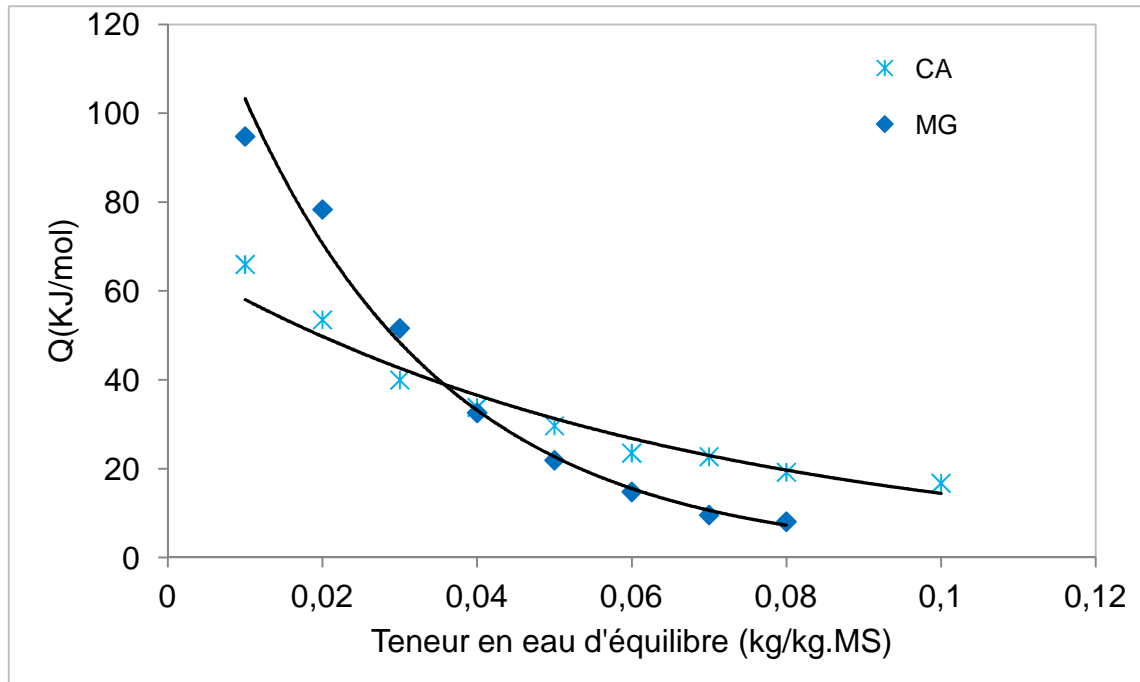


Figure III. 28 : Chaleur nette de désorption des composés CA et MG

L'évolution de la variation d'entropie avec la teneur en eau d'équilibre a été corrélée par une fonction polynomiale de degré 2 pour les deux composés MG et CA:

$$MG \Rightarrow \Delta S = 54037 * (X_{\text{éq}})^2 - 8385,3 * (X_{\text{éq}}) + 347,7 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.30})$$

$$CA \Rightarrow \Delta S = 20012 * (X_{\text{éq}})^2 - 3581,8 * (X_{\text{éq}}) + 209,47 \quad (R^2= 0,99) \quad (\text{III.31})$$

D'après la **figure III.29**, la variation de la chaleur nette de désorption en fonction de la différence d'entropie suit une loi linéaire pour les deux composés MG et CA :

$$MG \Rightarrow Q = 0,3627 \Delta S - 0,2172 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.32})$$

$$CA \Rightarrow Q = 0,3689 \Delta S - 0,7329 \quad (R^2= 0,99) \quad (\text{III.32})$$

Les valeurs de (ΔG_β) sont -217,2 et -732,9 J/mol respectivement pour les composés MG et CA, indiquant un processus de désorption spontanée. Les valeurs de température (T_β) sont 362,7 K et 368,9 K respectivement pour les composés MG et CA.

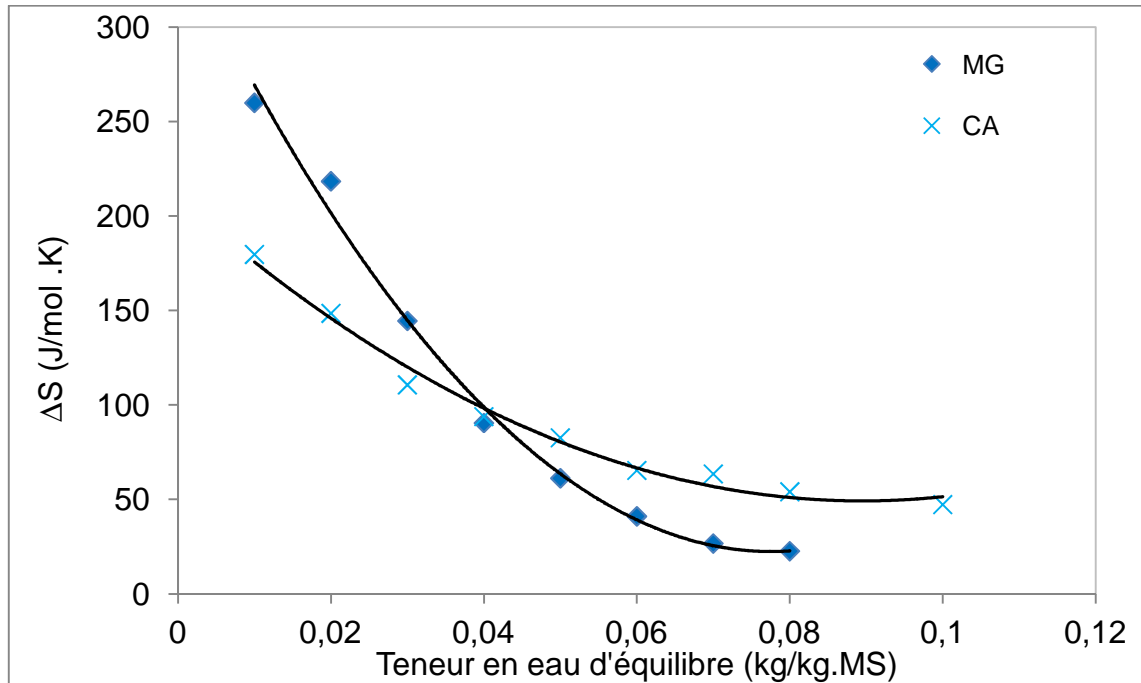


Figure III. 29 : L'évolution d'entropie en fonction de la teneur en eau d'équilibre des composés MG et CA

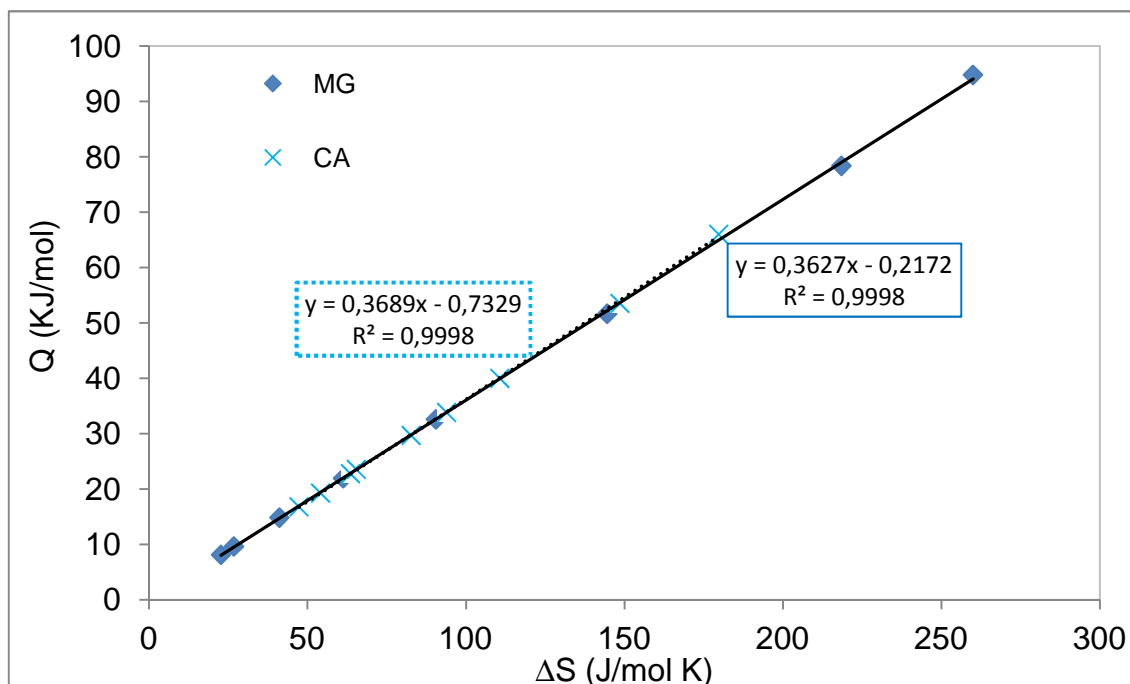


Figure III. 30 : Evolution de la chaleur de désorption en fonction de la variation d'isotropie des MG et CA

- ✓ *Les résultats de chaleur isostérique montrent que le composé AX présente une interaction eau- surface solide plus forte que celles des composés AR et BC ce qui est en accord avec les résultats des isothermes de désorption (III.3.1.3.1).*
- ✓ *Les fortes cohésions mélange argileux-fibres cellulosiques illustrées par l'état de l'interface argile-fibre (II.4.2.2) ont nécessité de importantes quantités de chaleur pour évaporer l'eau jusqu'à une teneur en eau d'équilibre critique $X_{cr}=0.038$. En revanche, dans la zone hygroscopique ($X < X_{cr}$), le fait de remplacer 5% d'argile par 5% des fibres cellulosiques ou bien d'air a entraîné la diminution des valeurs de cette chaleur.*

III.4.2. Capacité calorifique

III.4.2.1.Méthode expérimentale

Les capacités calorifiques des différents produits ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre C80 (SETARAM) de type différentiel (**figure III.31**). Cette méthode est fondée sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules : une cellule contenant l'échantillon (E) et une cellule de référence (R). Pour les mesures de capacité calorifique, la

cellule de référence est toujours vide. Des thermocouples se trouvent tout autour des creusets. La forme de l'échantillon n'a donc a priori aucune importance ; il peut être pulvérulent ou solide. En effet, une mesure de capacité calorifique sur ce dispositif ne nécessite que deux expériences : la première appelée « blanc » (les deux creusets sont vides) et la seconde caractéristique de l'échantillon (avec l'échantillon à tester et un creuset vide). Dans ce travail, une masse de 3 g des composés AR, AX, BC, CA ou MG a été finement broyée et séchée à 100°C pendant une durée de 24 h puis mise au dessiccateur jusqu'à refroidissement avant d'être introduite dans le creuset.

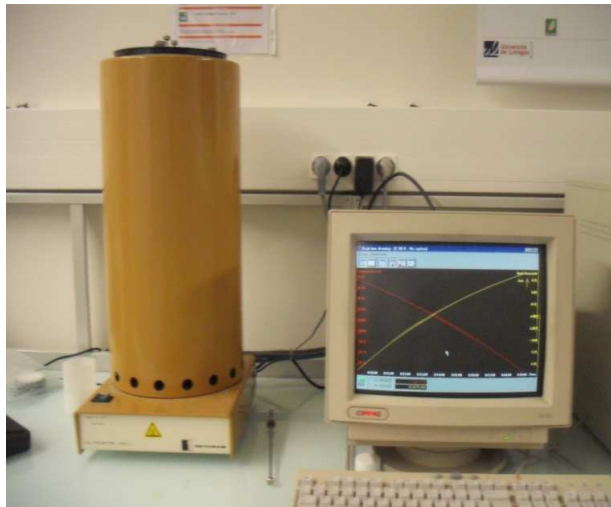


Figure III.31 : Calorimètre C80 (Stetaram)

Etant donné la forte inertie du four, le cycle thermique suivant est recommandé :

- Stabilisation à 30° C pendant 2h
- Rampe de montée en température ; 0,2°C.min⁻¹
- Palier de 2 heures à 220°C

Les capacités calorifiques des différents produits sont ensuite obtenues d'après la formule suivante :

$$C_p = \frac{A_e - A_B}{m \cdot v} \quad (\text{III.34})$$

Où A_e et A_B sont les amplitudes des signaux mesurés (mW) pour l'échantillon et le blanc respectivement, m est la masse de l'échantillon (mg) et v est la vitesse de montée en température (°C.min⁻¹).

Avec

$$A_e - A_B = - \Delta H_{\text{corrigé}} \quad (\text{III.35})$$

$$v = \frac{dT}{60} \quad (\text{III.36})$$

Afin d'étudier l'effet de l'ajout des fibres végétales au mélange argileux sur la variation de sa capacité calorifique, une loi d'évolution de la capacité calorifique de ces fibres végétales a été déterminée par le biais de la loi des mélange (additivité pondérée de capacité calorifique (**Pourcel, 2007**):

$$C_p = X_1 C_{p1} + X_2 C_{p2} \quad (\text{III.37})$$

Où X_1 , C_{p1} et X_2 , C_{p2} sont la fraction massique et la chaleur massique calculée respectivement de composé MG et des fibres cellulosesiques.

Cette loi stipule que la chaleur massique d'un milieu est égale à la somme des chaleurs massiques de chacun des constituants, pondérés par leurs fractions massiques.

III.4.2.2. Résultats et discussion

III.4.2.2.1. Composés argileux AR, AX et BC

Sur la **figure III.32** sont portées les courbes de variation de la capacité calorifique des composés AR, AX et BC en fonction de la température. D'après les résultats obtenus, on peut dégager les remarques suivantes :

- Conformément aux travaux de la littérature, **Bailleul et al, 1996 ; Pradere et al, 2009 ; Michot et al 2011**, les capacités calorifiques sont des fonctions croissantes de la température.
- Le composé AR possède la valeur la plus faible de capacité calorifique.

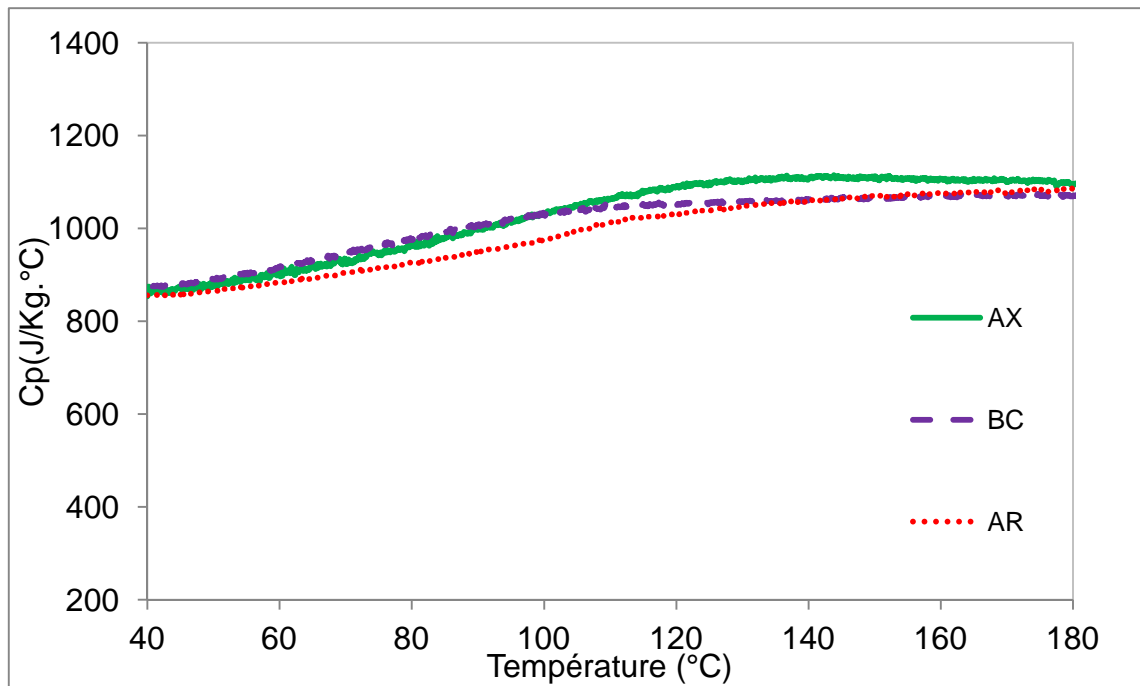


Figure III.32 : Evolution des capacités calorifiques des composés AX, AR et BC en fonction de la température

III.4.2.2.2. Composés argileux MG et CA

Sur la **figure III.33** sont portées les courbes de la variation de la capacité calorifique des composés MG et CA en fonction de la température. Cette **figure III.33** montre que l'ajout des fibres végétales au MG a augmenté significativement sa capacité calorifique de 890 à 937 J.kg.°C à 40°C et de 1134 à 1262 J.kg.°C à 120°C.

Les capacités calorifiques sont des fonctions croissantes de la température. Cependant, pour le CA, au-delà de 120°C les fibres végétales subissent une transition vitreuse (**Avat, 1993**), de ce fait nous nous limiterons au domaine de température de séchage de ces types des composés (40-120°C).

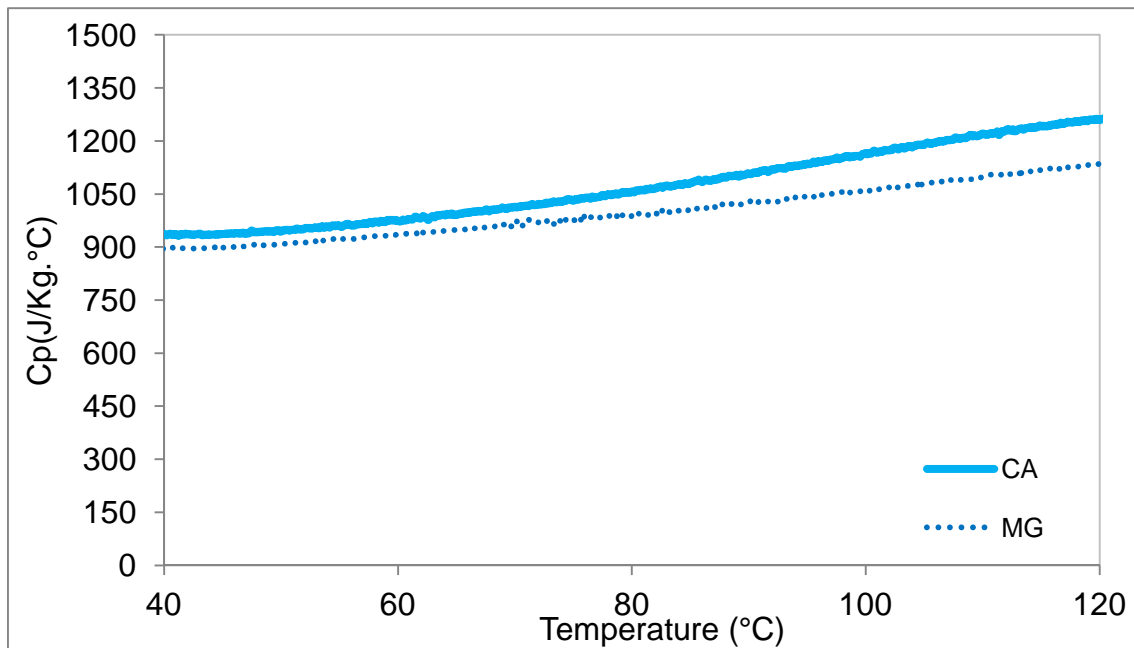


Figure III.33 : Evolution des capacités calorifiques des composés CA et MG en fonction de la température

Sur la **figure III.34** est portée la courbe de la variation de la capacité calorifique calculée, des fibres végétales. Leur capacité calorifique augmente progressivement avec l'augmentation de température de 700 J.kg.°C à 50°C à 2500 J.kg.°C à 120°C. Les valeurs sont élevées, ce qui justifie le choix de l'ajout des fibres végétales (naturelles) au MG.

Ces résultats confirment bien que le composite argilo-cellulosique CA aurait une meilleure inertie thermique que le composé MG et vérifie bien son utilisation industrielle pour préserver les objets de patrimoine contre le feu.

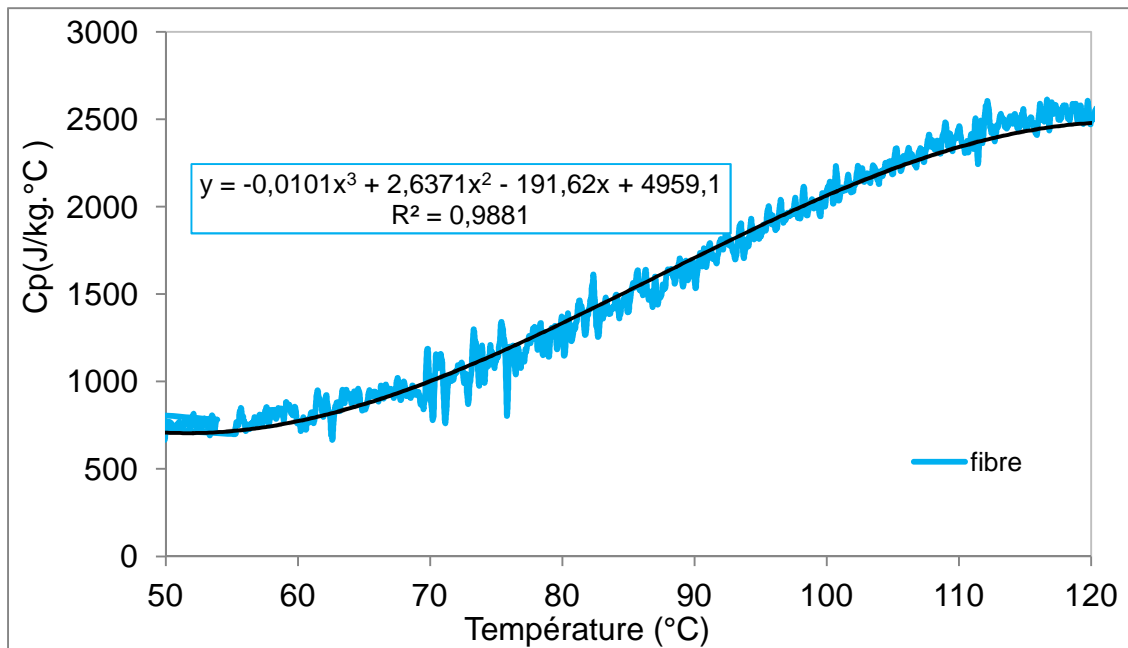


Figure III.34 : Evolution de la capacité calorifique calculée des fibres en fonction de la température

III.4.3. Conductivité thermique

III.4.3.1.Méthode expérimentale

Les conductivités thermiques des produits étudiées ont été déterminées par la méthode du Hot Disk, qui consiste à imposer un flux de chaleur uniforme dans un plan séparant deux échantillons symétriques d'extension « infinie ».

Les mesures des conductivités thermiques des différents produits, ont été faites à l'aide d'un Hot Disk. En effet le montage standard du Hot Disk consiste à insérer une sonde adéquate (**figure III.35**) entre deux échantillons à caractériser. La sonde est constituée d'un fil de nickel enroulé sous forme d'une double spirale, elle joue à la fois le rôle de source surfacique de chaleur (par effet joule) et de capteur de l'élévation de température, via la mesure de la résistance électrique du fil. Le tout est placé dans un support dans le but de réduire au mieux les résistances de contact liées aux couches d'air entre le matériau et la sonde. Le Hot Disk est fourni avec son matériel un logiciel d'analyse. Après avoir placé la sonde, l'opérateur choisit le type d'essai à effectuer (essai standard, couche mince, plaque, anisotrope chaleur spécifique), par la suite le logiciel Hot Disk Thermal Constants Analyser gère l'alimentation, la mesure et l'acquisition. La mesure consiste à imposer une puissance à l'échantillon à partir d'un instant $t = 0$ et à suivre l'élévation de la température de la sonde au cours du temps. Le milieu autour de la sonde constitué du matériau et supposé infini et à l'équilibre thermique avant le début de l'essai, à la température T_0 . L'analyse de l'élévation de la température en

fonction du temps permet de calculer la conductivité thermique. Les dimensions minimales des échantillons et le rayon de la sonde à utiliser doivent tenir compte de l'hypothèse d'un milieu infini pendant l'essai. Dans cette étude nous avons utilisé des échantillons de diamètre 25 cm et de hauteur 15 cm, la sonde adéquate était celle de diamètre égale à 3 mm.



Figure III.35 : Sonde utilisée pour les mesure de conductivité thermique par la méthode de HOT-DISK

III.4.3.2.Résultats et discussion

III.4.3.2.1. Composés argileux AR, AX et BC

Sur les **figures III.36 et III.37** sont portés les résultats de l'évolution des conductivités thermiques en fonction de la teneur en eau d'équilibre respectivement pour les composés AR BC et AX.

- La conductivité thermique augmente avec l'augmentation du taux d'humidité : c'est qui est en bon accord avec les travaux de la littérature: notamment **Hamdamia et al., 2003** dans le cas d'un produit alimentaire (éponge) ; **Crausse et al, 1996**, pour deux pâtes de ciment et un béton cellulaire autoclave ; **Kari et al, 1992** pour les cas des mortier, terre cuite, plâtre, laine de verre et de polystyrène expansé.

- Les valeurs de conductivités thermiques obtenues pour différentes teneurs en eau sont du même ordre de grandeur que celle trouvée par **Crausse et al, 1996**.

- Pour une même teneur en eau le composé BC possède toujours la plus faible valeur de conductivité thermique. Cependant Tandis que le composé AR est le plus conducteur sur le plan thermique.

L'évolution des conductivités thermiques avec la teneur en eau d'équilibre des composés AR et BC ont une tendance logarithmique, cependant celle du composé AX possède une tendance linéaire :

$$AR \Rightarrow \lambda = 0,5757 \ln(X_{\text{éq}}) + 3,69 \quad (R^2=0,97) \quad (\text{III.38})$$

$$BC \Rightarrow \lambda = 0,2816 \ln(X_{\text{éq}}) + 2,0899 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{III.39})$$

$$AX \Rightarrow \lambda = 8,4095 X_{\text{éq}} + 0,5818 \quad (R^2=0,97) \quad (\text{III.40})$$

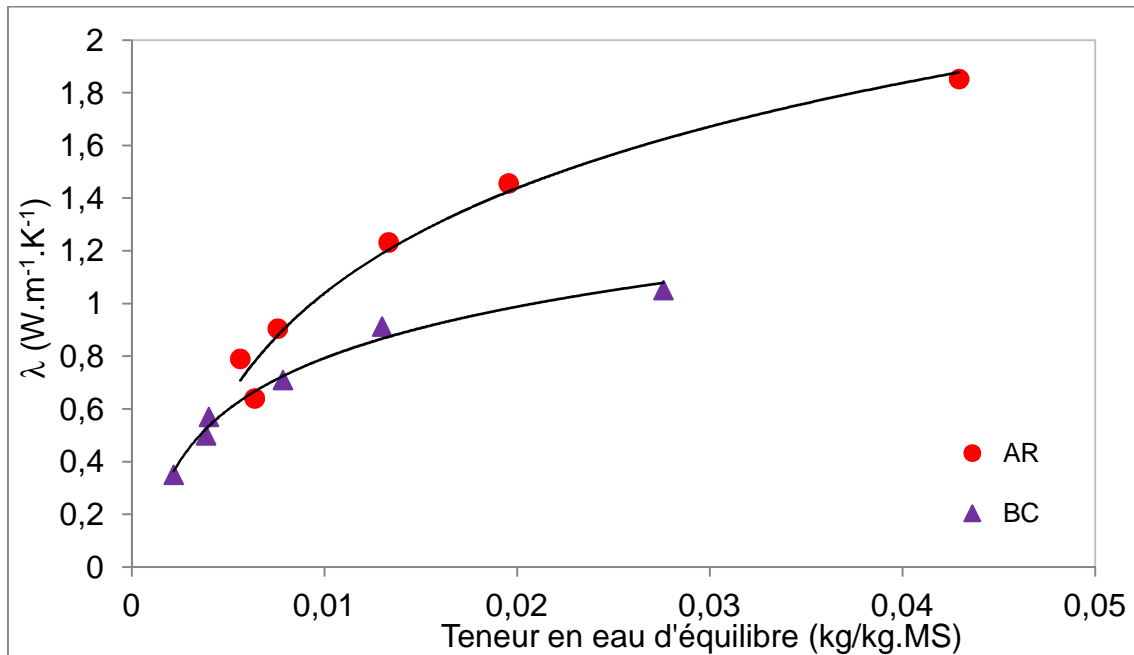


Figure III.36 : Evolution de la conductivité thermique des composés AR et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

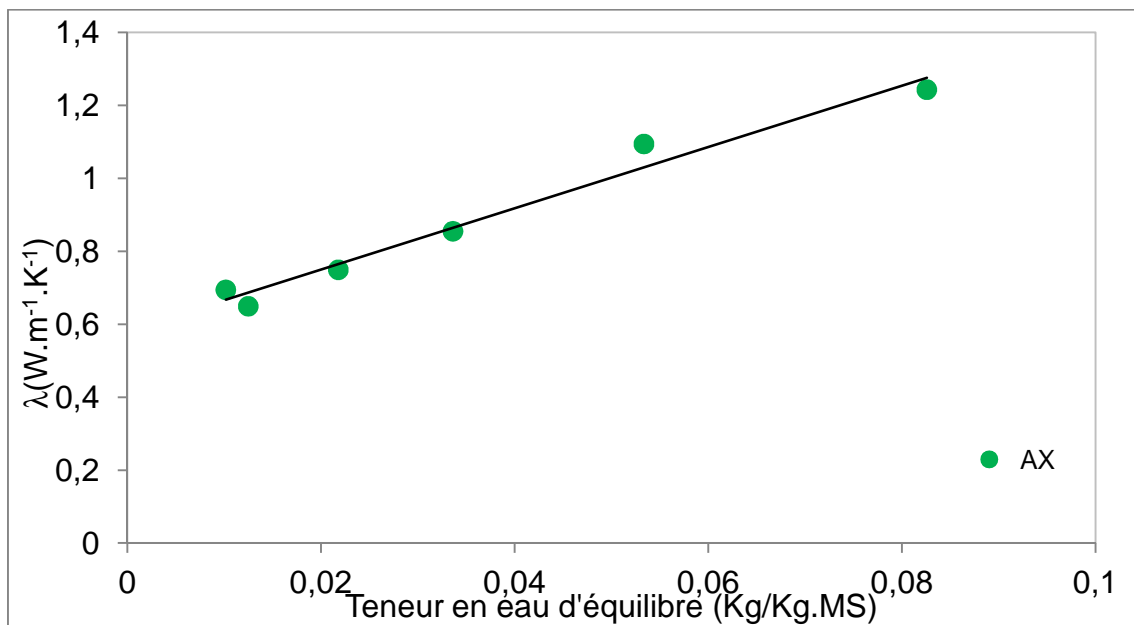


Figure III.37 : Evolution de la conductivité thermique du composé AX en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

III.4.3.2.2. Composés argileux MG et CA

Sur la **figure III.38** sont portés les résultats de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau d'équilibre de deux composés argileux MG et CA. Pour une même teneur en eau, la conductivité thermique du composé CA est plus faible que celle du composé MG et même la valeur maximale atteinte ($1,18 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ pour une teneur en eau de $0,14 \text{ kg/kg.MS}$) est relativement faible ce qui confirme sa résistance à l'humidité, et ainsi son utilisation comme coffret de conservation dans lequel sont susceptibles d'être préserver des objets du patrimoine contre la variation de l'humidité et la température.

L'évolution des conductivités thermiques avec la teneur en eau d'équilibre des composés MG et CA suit une loi logarithmique:

$$\text{MG} \Rightarrow \lambda = 0,3197 \ln(X_{\text{éq}}) + 1,9129 \quad (R^2=0,97) \quad (\text{III.41})$$

$$\text{CA} \Rightarrow \lambda = 0,3258 \ln(X_{\text{éq}}) + 1,8439 \quad (R^2=0,98) \quad (\text{III.42})$$

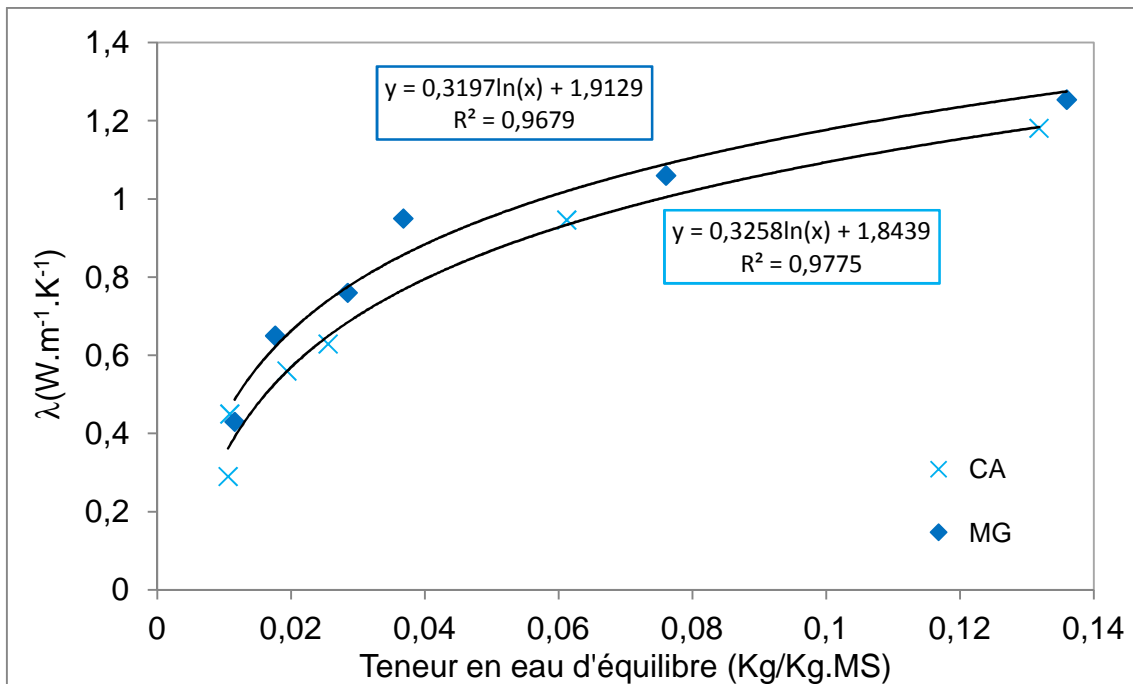


Figure III.38 : Evolution de la conductivité thermique du MG et du CA en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

✓ *L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau d'équilibre, des composés AX, AR et BC croit dans le sens AX < BC < AR ce qui est en bon accord avec les résultats de la porosité (II.4.1).*

✓ *L'étude de la variation des propriétés thermiques en fonction de la teneur en eau ou de la température suite à l'ajout des fibres végétales au composé MG (diminution des valeurs de la conductivité thermique, de la chaleur isostérique et augmentation de la capacité calorifique) vérifie bien l'utilisation industrielle du produit innovant CA pour la conservation des objets.*

III.5. Propriétés mécaniques

III.5.1. Coefficient de contraction hydrique

Pour étudier le processus de séchage des produits déformables, il faut au préalable déterminer les corrélations empiriques entre le retrait volumique ou directionnel de l'échantillon et sa teneur en eau. Le coefficient de retrait volumique base sèche (β), qui va intervenir dans la partie hydro-thermique du modèle de séchage est défini par la formule suivante :

$$\beta = \frac{(V - V_s)}{X V_s} \quad (\text{III.43})$$

V et V_s sont respectivement les volumes de même échantillon humide et sec. X et X_0 sont respectivement les teneurs en eau moyennes de l'échantillon au temps t et à l'état initial.

5.1.1. Méthode expérimentale

Le principe de mesure du retrait hydrique repose sur le suivi de la variation du volume de l'échantillon au cours du séchage. Le volume est déterminé par la mesure, à l'aide d'un micromètre numérique, de la hauteur et du diamètre d'un échantillon parallélépipédique cylindrique, à différents temps de séchage. Cette méthode a le mérite d'être non destructive et permet d'évaluer la surface d'échange de l'échantillon, paramètre indispensable pour interpréter correctement les cinétiques de séchage. Les expériences effectuées et les résultats obtenus montrent que le retrait ne dépend que de la quantité d'eau existant dans le matériau. Ce résultat est confirmé par **Hassini, 2007** pour le cas des produits agro-alimentaires, **Jomaa,**

1991 pour le cas du bois et **Mihoubi, 2004** dans le cas d'argile, avec des conditions de séchage convectif à basses et moyennes températures.

Dans le but d'estimer le coefficient du retrait volumique β de chaque produit, les données expérimentales sont lissées par la relation affine suivante **Hassini, 2007**:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{V_S}{V_0} + \frac{V_S}{V_0} \beta \bar{X} \quad (\text{III.44})$$

où V_S est le volume de l'échantillon sec et V_0 est le volume initial de l'échantillon.

5.1.2. Résultats et discussion

5.1.2.1. Composés argileux AX, AR et BC

Les **figures III.39 et III.40** représentent l'évolution du retrait volumique des composés argileux (BC, AX) et AR traités en fonction de la teneur en eau. Les données expérimentales sont représentées par des points. Deux phases de retrait sont observées :

- Une première phase durant laquelle le retrait volumique est idéal, la variation du volume du produit est exactement égale au volume d'eau évaporé. Le matériau peut être considéré comme saturé tout au long de cette phase, et de ce fait il est assimilé à un système biphasique (eau + solide).
- Une deuxième phase qui est caractérisée par un retrait nul. La masse continue sa diminution mais le volume reste fixe (le vide remplace l'eau évacuée des pores) et le squelette solide a déjà pris sa forme finale, par ailleurs le système devient triphasique (eau+solide +gaz).

Le coefficient β est calculé à partir de la courbe du lissage des points expérimentaux relatifs à la première phase du retrait. Pour $X < X_{cr}$, le coefficient β est considéré nul. Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau III.8**.

Tableau III.8 : Les coefficients du retrait volumique des composés BC et AX

composé	BC	AX
X_{cr}	0,084	0,09
β	3,52	4,36

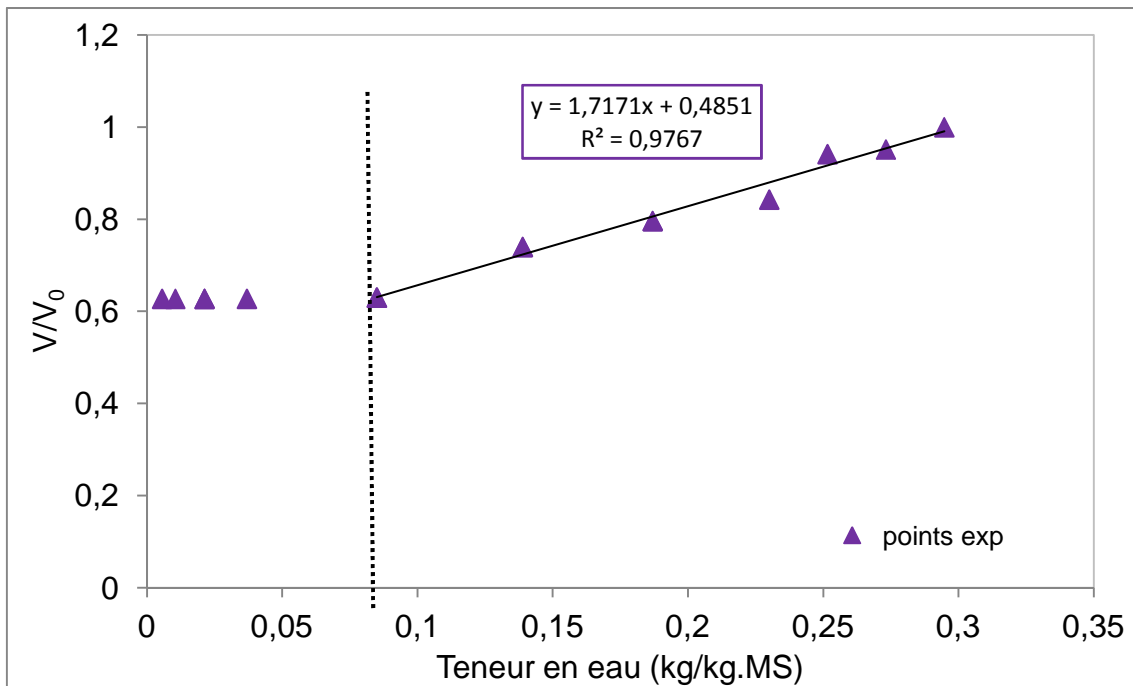


Figure III.39 : Volume relatif d'un échantillon du composé BC en fonction de la teneur en eau

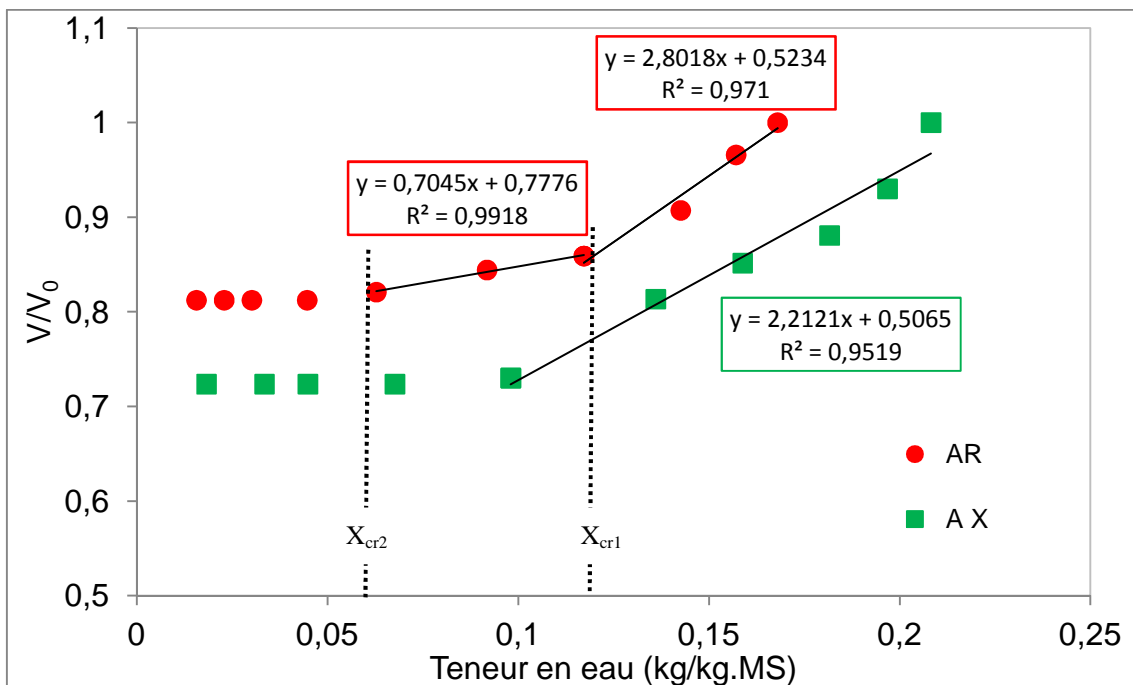


Figure III.40 : Volume relatif d'un échantillon des composés AR et AX en fonction de la teneur en eau

La **figure III.40**, présentant l'évolution du retrait volumique du composé AR en fonction de la teneur en eau, montre la présence de trois phases du retrait :

- Une première phase où le retrait volumique est idéal (la variation du volume du produit est exactement égale au volume d'eau évaporé). Le matériau peut être considéré comme saturé tout au long de cette phase.
- Une deuxième phase de transition, durant laquelle la masse de l'échantillon continue à diminuer mais le volume ne diminue pas de la même manière : on est en présence d'un milieu non saturé, on assiste à l'apparition du vide dans le matériau comporte alors 3 phases : le solide, l'eau et l'air.
- Une troisième phase qui est caractérisée par un retrait nul. La masse continue sa diminution mais le volume reste fixe (le vide remplace l'eau évacuée des pores) et le squelette solide conserve sa forme finale jusqu'à la fin de séchage.

Tableau III.9 : Les coefficients du retrait volumique du composé AR

	Phase 1	Phase 2
X_{cr}	0,117	0,062
β	5,35	0,905

5.1.2.2. Résultats sur les CA et MG

La **figure III.41**, présentant l'évolution du retrait volumique des composés CA et MG en fonction de la teneur en eau, montre la présence de deux phases.

Les coefficients β sont calculés à partir de la courbe de lissage des points expérimentaux relatifs à la première phase du retrait et présentés dans le **tableau III.10**, montre que, suite à l'ajout des fibres végétales, le retrait a diminué de 2,302 pour le composé MG à 1,657 pour le composé CA :

Tableau III.10 : Les coefficients du retrait volumique des composés CA et MG

	CA	MG
X_{cr}	0,16	0,23
β	1,657	2,302

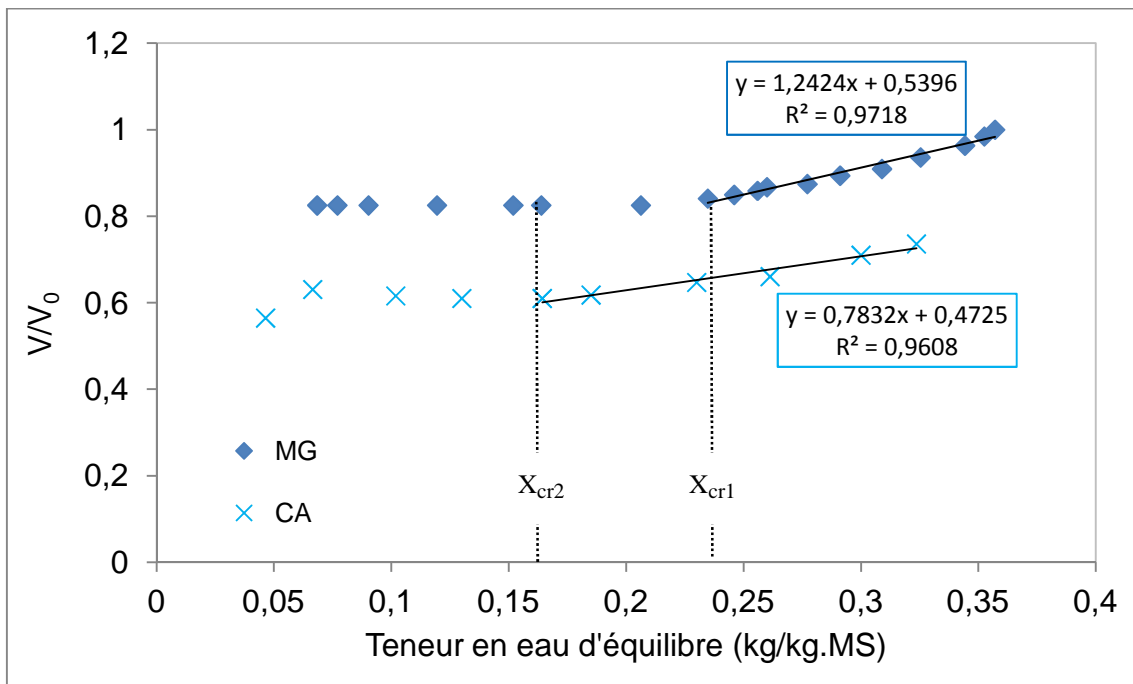


Figure III.41 : Volume relatif d'un échantillon des composés CA et MG en fonction de la teneur en eau d'équilibre

III.5.2. Modules d'élasticité

L'équilibre mécanique d'un volume V , sur lequel aucun effort extérieur ne s'applique, est réalisé à chaque instant lorsque le tenseur des contraintes internes à ce volume vérifie la relation suivante:

$$\nabla(\sigma_{ij})=0 \quad (\text{III.45})$$

Le module d'Young est le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

III.5.2. Méthode expérimentale

L'évaluation des modules d'élasticités des différents produits étudiés a été faite par la méthode échographie ultrasonore. En effet un générateur/récepteur délivre périodiquement une impulsion d'excitation aux transducteurs qui vont alors générer une onde ultrasonore dans l'échantillon (**figure III.42**). Pour accéder respectivement aux vitesses de propagation des ondes US longitudinales (V_L) et transversales (V_T), un couplant visqueux assure le contact (le plus parfait possible) entre les transducteurs et le milieu concerné. L'intervalle de temps entre 2 échos (τ) correspond au temps de propagation de l'onde dans l'échantillon. Les valeurs de τ_L (ondes longitudinales) et τ_T (ondes transverses) ainsi que la masse volumique apparente (ρ) et l'épaisseur du matériau (e) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes (**III.46 et III.47**).

En milieu infini les formules permettant de relier les vitesses de propagation aux modules élastiques sont données par les expressions **III.45 et III.46**:

$$E = \rho \cdot \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1\right)} \quad (\text{III.46})$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (\text{III.47})$$

Avec

E est le module d'élasticité, et G est le module de cisailment.

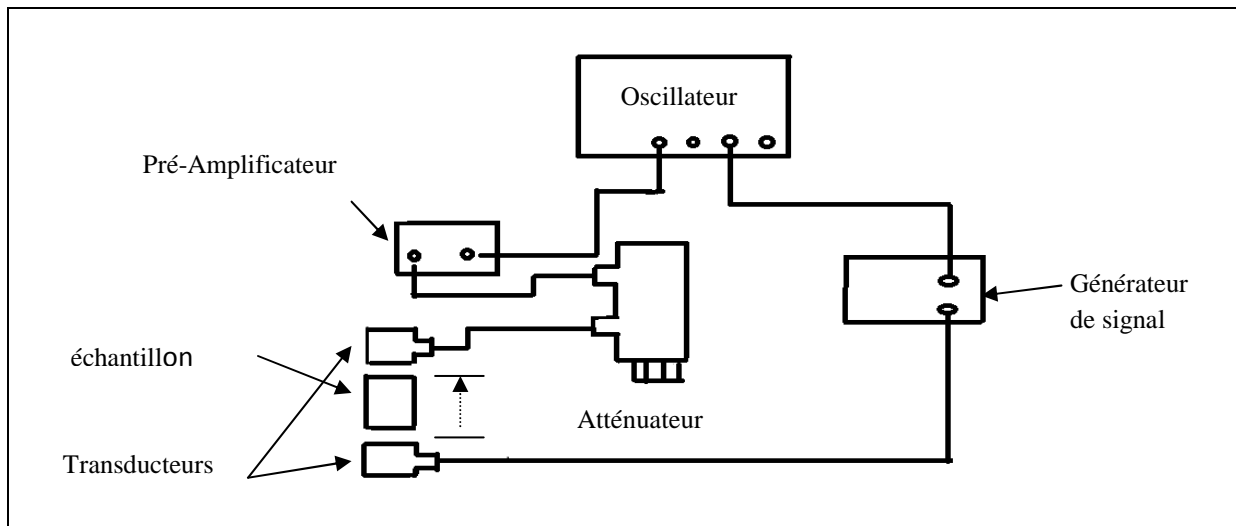


Figure III.42 : Montage utilisé pour la détermination des modules d'élasticités

III.5.3. Résultats et discussion

III.5.3.1. Composés argileux AR, AX et BC

Les figures III.43 et III.44 illustrent respectivement les résultats de l'évolution des modules d'élasticité et des modules de cisaillement, des composés argileux AR, AX et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre.

Les résultats montrent que le module d'Young (module d'élasticité) et le module de cisaillement dépendent de la teneur en eau : pour une teneur en eau élevée l'évolution du module d'Young est relativement faible, alors que pour de faibles teneurs en eau, dans le domaine où le retrait est nul (III.5.1.2.1), elle devient plus rapide (F.Pourcel et al, 2007 ...). En réalité, le comportement de l'argile est plutôt complexe, ce comportement peut être dû à l'effet de l'eau sur la microstructure des argiles. Les figures III.44 et III.45 montrent que le composé AX est plus rigide que les composés AR et BC.

L'évolution des modules de cisaillement et d'Young avec la teneur en eau des composés AR, AX et BC ont une tendance exponentielle:

$$\text{AR} \Rightarrow \begin{cases} E = 6,1675 \exp(-37,48 * X_{\text{éq}}) & (R^2=0,96) & \text{(III.48)} \\ G = 2,1831 \exp(-25,36 * X_{\text{éq}}) & (R^2=0,95) & \text{(III.49)} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 \text{AX} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} E = 3,276 \exp(6,29 \cdot 10^{-3} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,97) & (\text{III.50}) \\ G = 1,474 \exp(4,431 \cdot 10^{-3} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,96) & (\text{III.51}) \end{array} \right. \\
 \text{BC} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} E = 1,726 \exp(9,063 \cdot 10^{-4} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,98) & (\text{III.52}) \\ G = 0,826 \exp(6,583 \cdot 10^{-4} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,95) & (\text{III.53}) \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

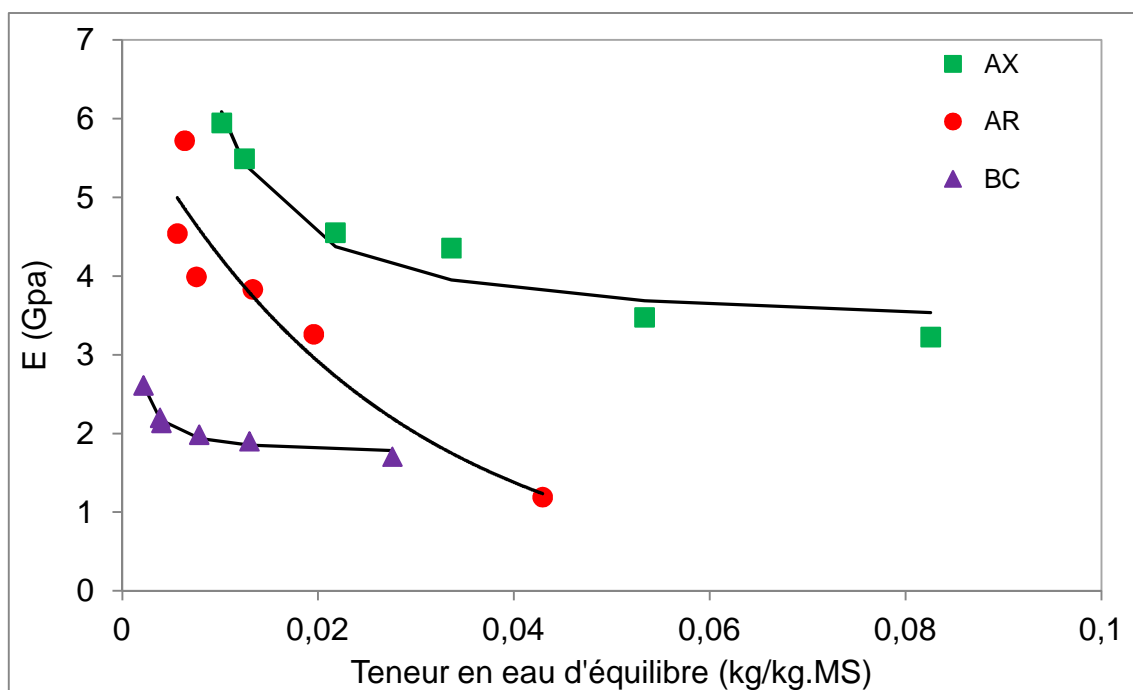


Figure III.43 : Evolution du module d'Young des composés AX, AR et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre

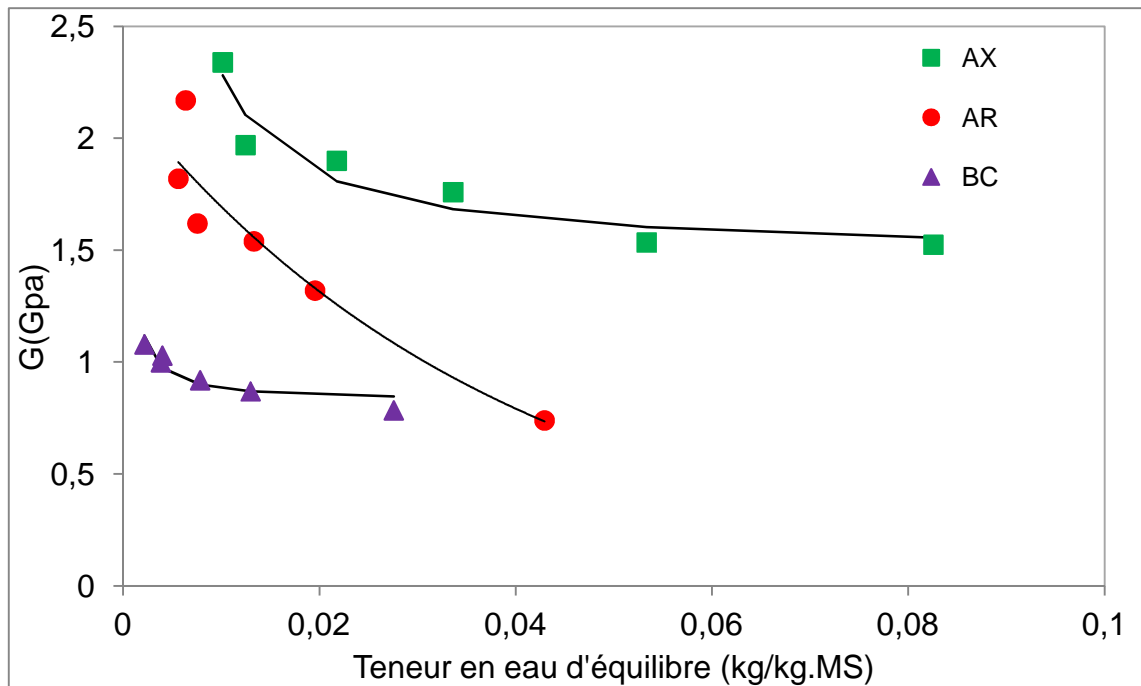


Figure III.44 : Evolution du module de cisaillement des composés AX, AR et BC en fonction de la teneur en eau d'équilibre

III.5.3.2. Résultats sur MG et CA

La figure III.45 montre que l'évolution du module de Young et du module de cisaillement en fonction de la teneur en eau du composé CA, est relativement faible surtout pour les faibles teneur en eau, ce qui montre l'ajout des fibres végétales au mélange argileux a diminué le retrait de ce dernier au cours de séchage.

L'évolution des modules de cisailment et d'Young avec la teneur en eau de deux produits ont une tendance exponentielle :

$$MG \Rightarrow \begin{cases} E = 2,603 \exp(5,695 \cdot 10^{-3} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,91) & \text{(III.54)} \\ G = 1,063 \exp(4,345 \cdot 10^{-3} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,90) & \text{(III.55)} \end{cases}$$

$$CA \Rightarrow \begin{cases} E = 1,314 \exp(5,518 \cdot 10^{-3} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,95) & \text{(III.56)} \\ G = 0,503 \exp(5,426 \cdot 10^{-3} / X_{\text{éq}}) & (R^2=0,98) & \text{(III.57)} \end{cases}$$

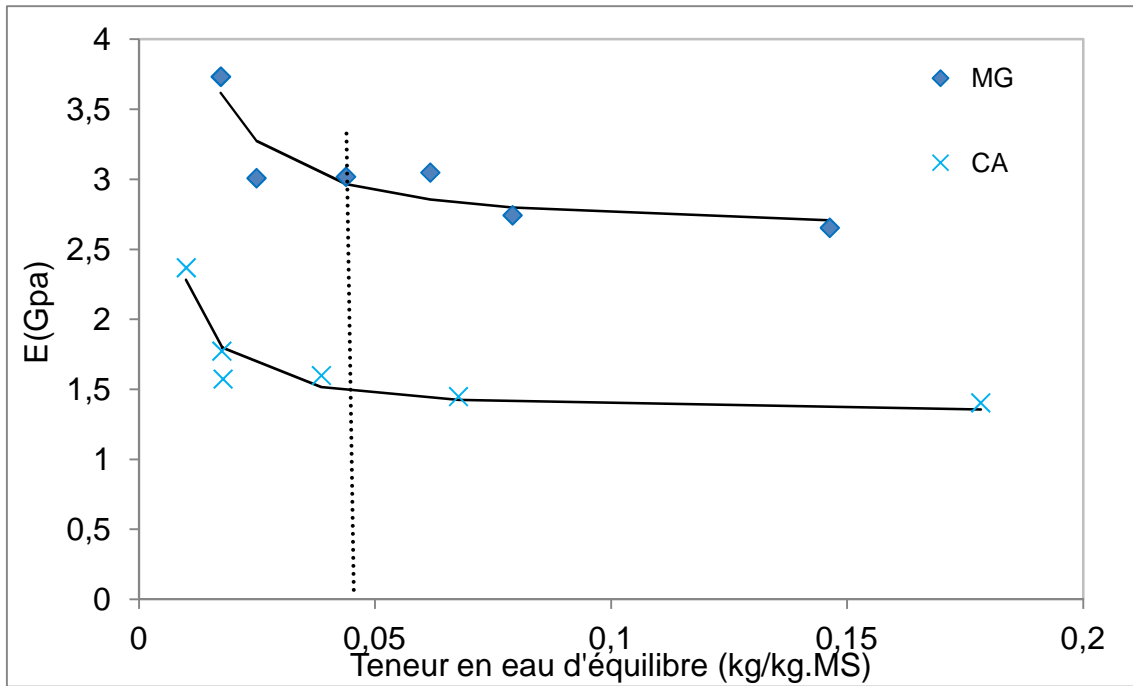


Figure III.45 : Evolution du module d'Young des composés CA et MG en fonction de la teneur en eau d'équilibre

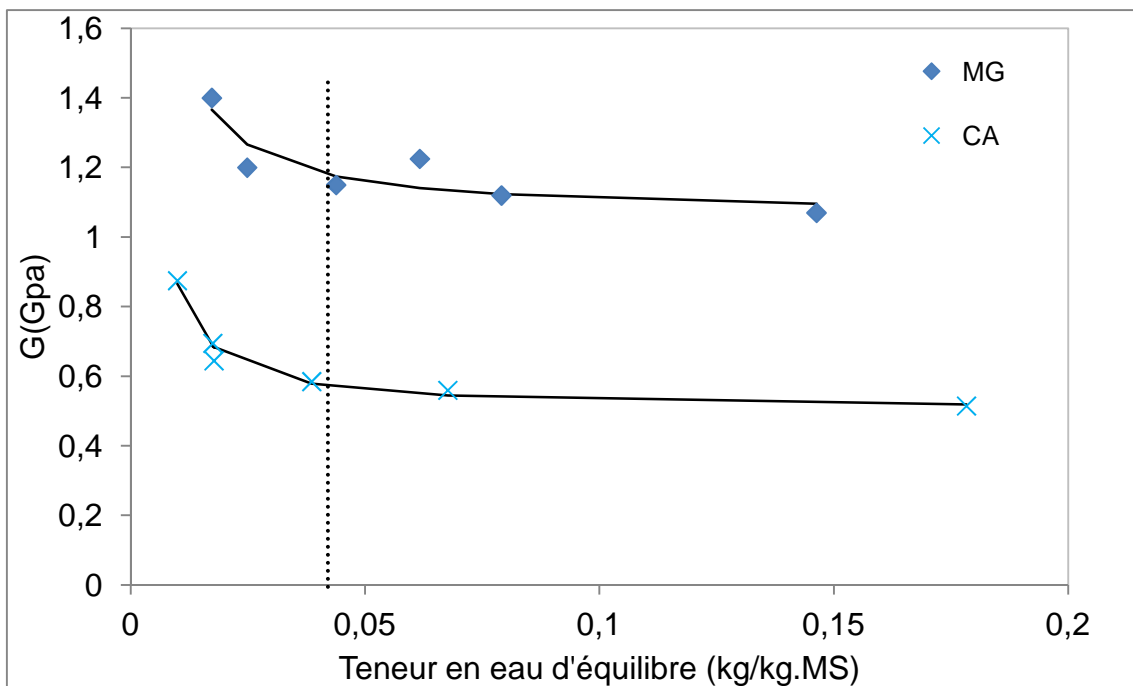


Figure III.46 : Evolution du module de cisaillement des composés CA et MG en fonction de taux d'humidité

- ✓ *Le composé argileux AR présente des propriétés mécaniques relativement élevées, ce qui vérifie son utilisation industrielle pour la fabrication de produits de terre cuite.*
- ✓ *L'ajout des fibres végétales au MG a entraîné une diminution des propriétés mécaniques en accord avec l'augmentation du taux de porosité (II.4.1).*

III.6. Conclusion

Le présent chapitre consacré à déterminer les propriétés de transfert et d'équilibre thermodynamique et les propriétés mécaniques nous a permis de confronter les similitudes et les différences de comportement thermodynamique de nos composés argileux étudiés.

Les principaux points qui résultent de cette étude sont décrits ci-dessous :

- Les isothermes de désorption des différents produits d'étude ont été déterminés par une méthode classique et fiable dans une large gamme d'humidité. Les résultats obtenus présentent des courbes sigmoïdes sur lesquelles trois zones de liaison de l'eau sont identifiées. Ces isothermes sont donc de types II selon la classification BET.
- Le modèle GAB décrit bien les données expérimentales des isothermes de désorption (application du modèle) de deux produits à différentes températures.
- Les masses volumiques apparentes des produits en fonction de leurs états d'hydratation présentent les mêmes allures : la masse volumique augmente au début du séchage, passe par un maximum qui correspond à l'arrêt du retrait et elle diminue par la suite.
- La chaleur isostérique nette de désorption des composés BC, AR et AX fonction de la teneur en humidité est obtenue en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron. Il est montré que la chaleur isostérique de désorption augmente en continu avec la diminution de la teneur en eau pour les trois produits.
- Les résultats de la chaleur isostérique nette de désorption des composés MG, CA montrent que l'ajout des fibres végétales au composé MG a diminué la chaleur nécessaire pour évaporer l'eau dans la région hygroscopique, de 95 (KJ/mol) à 65 (KJ/mol).

- Les capacités calorifiques massiques des différents produits, déterminées expérimentalement à l'aide d'un calorimètre C80 de type différentiel, sont des fonctions croissantes de la température. Le composé AR possède la valeur la plus élevée de capacité calorifique. L'ajout des fibres végétales au composé MG a augmenté sa capacité calorifique, ces résultats confirment bien que le composite argilo-cellulosique résiste plus à la température qu'au mélange argileux ce qui confirme son utilisation industrielle.

- Les mesures des conductivités thermiques des différents produits, ont été faites à l'aide d'un Hot Disk et à différents taux d'humidité.

- Pour un même taux d'humidité le composé BC possède toujours la valeur la plus faible de la conductivité thermique. Le composé AR a la plus grande valeur de conductivité thermique. Pour une même teneur en eau, la conductivité thermique du composite argilo-cellulosique est plus faible que celle du mélange argileux . De plus la valeur maximale atteinte est relativement faible ce qui confirme sa résistance à l'humidité, et ainsi son utilisation comme isolant thermique dans lequel les objets du patrimoine peuvent être protégés contre la variation de l'humidité et la température.

- L'évaluation des modules d'élasticité des différents produits étudiés a été faite par la méthode échographie ultrasonore et à différents taux d'humidité.

- La variation du module de Young et du module de cisaillement en fonction de la teneur en eau du composite argilo-cellulosiques, est relativement faible ce qui montre l'ajout des fibres végétales au mélange argileux a diminué le retrait de ce dernier au cours de séchage. Les résultats montrent aussi que le composé AX est plus rigide que les composés AR et BC.

Dans ce chapitre et le chapitre précédent, les deux argiles AX et AR ainsi que la BC ont été bien caractérisées en termes de matières premières et en comportement hydro-thermo-mécanique afin de bien les valoriser. Dans la suite de ce manuscrit nous allons nous intéresser seulement à l'étude des composés MG et CA comme produits innovants dans l'industrie. Les corrélations prédictives de toutes les propriétés thermo-physiques de ces deux produits, établies dans ce chapitre seront utilisées pour alimenter un modèle interne de séchage qui sera développé dans le dernier chapitre de ce mémoire.

III.7.Bibliographie

A. Michot, D.S.Smith, S. Degot, G. L.Lecomte: Effet of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) pp 1377-1382.

A.H. Al-Muhtaseb, W.A.M. McMinn, T.R.A. Magee: Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering* 62 (2004) 135-142.

B. Kari, B. Perrin, J. C. Foures: Modélisation macroscopique des transferts de chaleur et d'humidité dans des matériaux du bâtiment : Les données nécessaires. *Materials and Structures*, 25 (1992) pp 482-489.

C. Pradere, J.C. Batsale, J.M. Goyhénéche, R. Paillet, S. Dilhaire: Thermal properties of carbon fibers at very high temperature. *Carbon* 47, (2009) pp 737-743.

D.Mihoubi: Déshydratation d'argile par compression et séchage. Aspects de modélisation et de simulation. Thèse de doctorat de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (2004).

E. Tsami: Net isosteric heat of sorption in dried fruits .*Journal. Food Eng.* 14, (1991) pp 327-335.

F.Augier, W.J.Coumans, A.Hugget, E.F.Kaasschieter: On the risk of cracking in clay drying .*Chemical Engineering Journal* 86 (2002) pp133-138.

F. Avat: Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. Thèse pour obtenir le titre de docteur de l'école nationale supérieure des mines de paris et de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne (1993).

F.Pourcel, W.Jomaa, J-Puiggali, L.Rouleau: Criterion for crack initiation during drying: Alumina porous ceramic strength improvement.*Powder Technology* 172 (2007) pp 120-127.

H Amadou: Modélisation du séchage solaire sous serre des boues de stations d'épuration Urbaines. Thèse pour obtention docteur de l'université Louis Pasteur –Strasbourg I. (2007).

I.Cesar, B. Hugo, S. Garcia, E. Azuara: Enthalpy-Entropy Compensation in Food Vapor Adsorption. *Journal of food Engineering* 30 (1996) pp 405-415.

J.L. Bailleul, G.Guyonvarch, C.Garnier, Y.Jarny, D.Delaunay : Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre/résines thermodurcissables. *Rev Gén Therm* 35, (1996) pp 65-77.

J.E.Leffler: The enthalpy–entropy relationship and its implications for organic chemistry. *J. Org. Chem.* 20, (1955) pp1202–1231.

J.Crank: *The Mathematics of Diffusion.* London: Oxford University Press (1975).

L.Hassini, S.Azzouz, R.Peczalski, A.Belghith: Hydro-thermo-mechanical model for highly deformable product during convective drying. *Journal of Chemical product and process.* (2009).

L. Greenspan: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of research of the National Bureau of Standards . A. Physics and Chemistry.* Vol. 81 A, No.1, January- February (1977).

M. M. Hussain, I. Dincer: Two dimensional heat and moisture transfer analysis of a cylindrical moist object subjected to drying: A finite-difference approach. *International journal of heat and mass transfer* 46 (2003).

N. Hamdami, J-Y.Monteau, A. Le Bail: Effective thermal conductivity of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. *International Journal of Refrigeration* 26 (2003) pp 809-816.

P. Crausse, J.P. Laurent et B. Perrin: Influence des phénomènes d'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériaux poreux : Comparaison de deux modules de simulation du comportement thermo hydrique de parois de bâtiment. *Rev Gén Therm* 35 (1996) pp 95-106.

S.Chemkhi: Séchage d'un milieu déformable non saturé : modélisation du couplage hygromécanique. Thèse en cotutelle entre l'université Bordeaux 1: école doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur et l'école nationale d'ingénieurs de Monastir (2008).

S. Ouertani, S. Azzouz, L. Hassini, A. Koubaa, A. Belghith: Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Jackpine and palm wood: Comparative study. *Industrial Crops and Products* 56 (2014) pp 200-210.

R.J. Aguerre, C.Suarez, P.E.Viollaz: Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *J. Food Sci.* 51, (1986) pp 1547–1549.

W.Jomaa: Séchage de matériaux fortement déformables prise en compte de la vitesse de retrait. Thèse. Université de Bordeaux I. (1991).

W.A.M. McMinn, A.H. Al-Muhtaseb, T.R.A. Magee: Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International* 38 (2005) pp 505-510.

Z.N.Veltchev et N.D Menkov: Desorption isotherms of apples. *Drying Technology* 18, (2000) pp 1127-1137.

Chapitre IV : Cinétiques de séchage

IV .1.Introduction

Une cinétique de séchage est l'évolution de la masse et de la température de l'échantillon en fonction du temps. Cette évolution est induite par les transferts couplés de chaleur et de masse internes et au niveau de la couche limite au voisinage de la surface du produit, par l'effet des paramètres de l'air de séchage tels que, la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air.

La détermination expérimentale de la cinétique de séchage est une étape nécessaire pour la validation des modèles de séchage et donc le contrôle et l'optimisation des procédés de séchage. Afin de faciliter la comparaison des différents essais de séchage, qui n'ont pas forcément la même teneur en eau initiale, la teneur en eau réduite est de préférence utilisée. Cette teneur en eau réduite est donnée par :

$$X_{ré} = \frac{\bar{X} - X_{éq}}{X_i - X_{éq}} \quad (IV.1)$$

où \bar{X} est la teneur en eau moyenne au temps t , X_i est la teneur en eau initiale et $X_{éq}$ est la teneur en eau d'équilibre obtenue à partir des isothermes de désorption.

IV.2. Les différentes phases d'un séchage convectif

Les cinétiques de séchage convectif, présentent généralement une allure qui peut être décomposées en trois phases. En effet, après une phase de mise en régime dite aussi période d'initialisation, on observe souvent une phase de séchage à vitesse constante puis une ou deux périodes de séchage à vitesse décroissante.

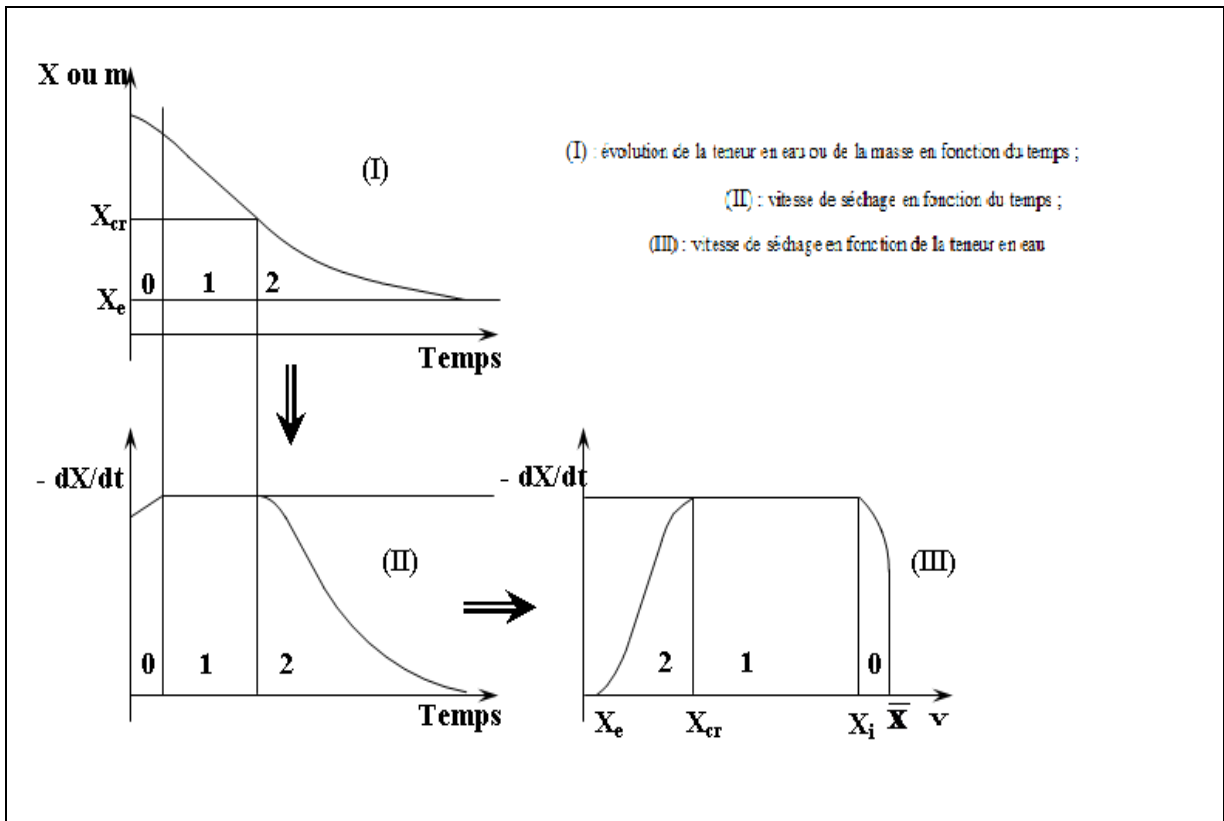


Figure IV.1 : Représentation schématique des trois phases de séchage

IV.2.1. Phase 0 : période de mise en régime

C'est la période initiale de séchage où la température du produit étant plus faible que celle de l'air de séchage, la pression de vapeur d'eau à la surface du produit, est faible. L'évolution du gradient de température provoque une augmentation du transfert de matière et de la vitesse de séchage, en apport avec la géométrie et/ou l'épaisseur du produit. Plus l'épaisseur du produit est faible, plus cette phase est courte.

IV.2.2. Phase 1: période à régime constant

Pendant cette période, le séchage se fait par évaporation de l'eau libre en surface. La pression partielle de vapeur d'eau à la surface est constante et égale à la pression de vapeur saturante à la température du produit. La température de la surface du produit est maintenue constante, est égale à la température humide de l'air, car les transferts de matière et de chaleur se compensent. La durée de cette période, à vitesse de séchage constante, se poursuit tant que la migration de l'eau de l'intérieur vers la surface est suffisante pour compenser l'évaporation de l'eau en surface.

IV.2.3. Phase 2 : période à régime décroissant

A partir d'une certaine teneur en eau du produit, appelée teneur en eau critique, l'activité de l'eau à la surface du produit va diminuer, entraînant une baisse de la vitesse de séchage ; l'apport de chaleur n'étant plus compensé par l'évaporation, la température du produit augmente et tend asymptotiquement vers la température de l'air. Pendant cette période le transfert de l'eau se fait par diffusion de l'intérieur vers la surface (sèche).

IV.3. Cinétiques expérimentales de séchage

IV .3.1. Matériels et méthodes

Nous nous intéressons dans ce chapitre au séchage du mélange argileux (MG) et du composite argilo-cellulosique (CA). Ces deux produits, sont deux produits innovants utilisés pour la conservation des objets des patrimoines, et dont le séchage est la dernière étape de leur fabrication industrielle. Les expériences de séchage ont été conduites en maintenant constant les paramètres opératoires qui peuvent influencer la vitesse de séchage, à savoir la température, la vitesse et l'humidité relative de l'air. Les produits, utilisés sous formes de pâtes, ont été façonnés sous forme de parallélépipèdes de section carré (dimensions : 60x10x10 mm). Les échantillons ont été posés sur une grille perforée (25x25cm), comme échantillon individuel. L'unité de séchage utilisée est une boucle de séchage à grille horizontale, disponible dans le laboratoire LETTM (**figure IV.2**). Elle permet de couvrir les gammes des températures, vitesse et humidité relative couramment employées dans les procédés de séchage convectif basses, moyennes et hautes températures. Le contrôle des conditions opératoires dans la veine d'essai et l'acquisition de la masse et de la température du produit sont assurés par un automate industriel programmable. Les principaux éléments de l'installation ainsi que le mode de fonctionnement sont décrite détaillée dans travaux de **Azzouz, 1990** et **Hassini, 2007**.

Le suivi dans le temps de la perte de masse du produit, est effectué par la pesée continue de l'ensemble produit-plateau support, à l'aide d'une balance de haute précision, située en dehors du séchoir et connectée à un système d'acquisition et de traitement des données, permettant le tracé direct des courbes de cinétique de séchage. Nous avons vérifié que l'effet perturbateur de la force de traînée sur la pesée pouvait être pris en compte dans le tarage initial de la balance. En effet, les expériences ayant été conduites à vitesse d'air constante, cette force demeure approximativement inchangée pendant toute la durée de l'expérience dès lors que le régime permanent hydrodynamique est établi et maintenu. La température du produit est

mesurée en continu à l'aide des thermocouples calibrés et connectés à une chaîne d'acquisition.

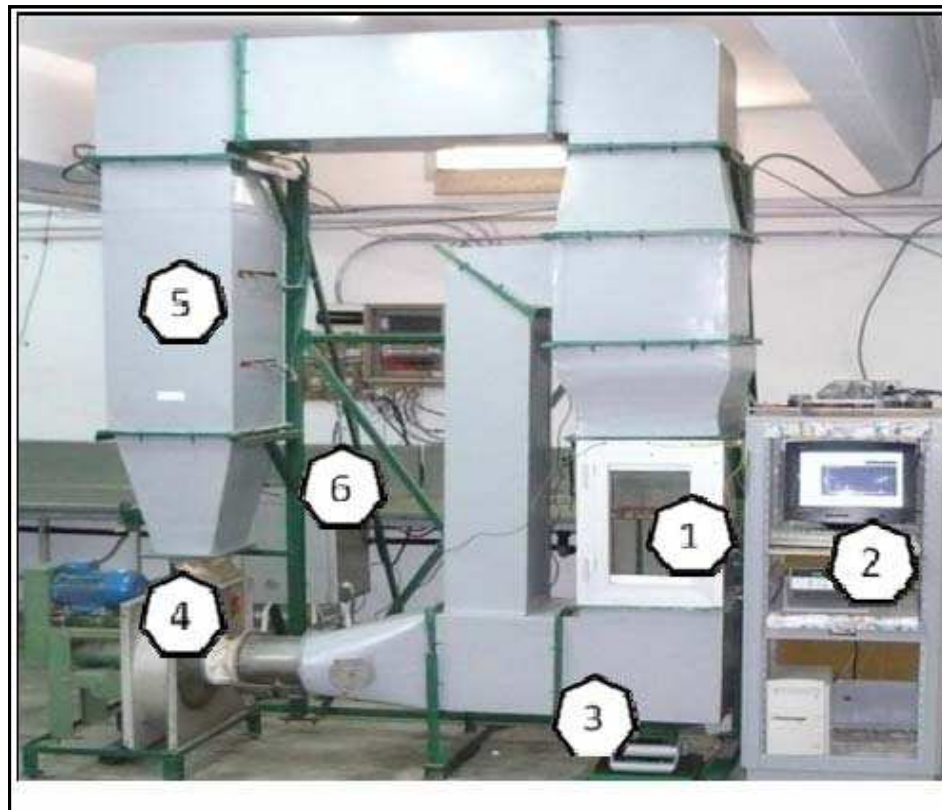


Figure IV.2 : Soufflerie de séchage (LETTM) utilisé pour les cinétiques

1-Veine d'essai

3-Balance

2-Système d'acquisition

4-Ventilateur

5-Batteries de chauffage

6-Système d'injection de vapeur

IV .3.2. Résultats et discussion

Il faut rappeler que l'utilisation d'une teneur en eau adimensionnelle (IV.1) est justifiée par une comparaison plus aisée entre les différentes courbes de séchage, comme la teneur initiale varie d'un essai à un autre.

IV .3.2.1. Influence des paramètres de séchage

IV .3.2.1.1. Température de l'air

La **figure IV.3** montre l'influence de la température de l'air sur la cinétique de séchage : pour une même teneur en eau réduite plus la température de l'air augmente, plus la vitesse de

séchage croît et plus sa durée diminue. Ainsi, dans le cas du composé MG, et afin d'atteindre une teneur en eau réduite égale 0,3, la durée passe de 10200s à $T=40^{\circ}\text{C}$ à 6300s à $T=80^{\circ}\text{C}$. Ce comportement est en bon accord avec les résultats de la littérature pour les cinétiques convectives, (Jomaa, 1991; Kechaou, 1989 ; Azouz, 2002 ; Mihoubi, 2004), et résulte de l'augmentation du flux de chaleur apporté par l'air au produit qui a entraîné l'accélération de la migration interne de l'eau.

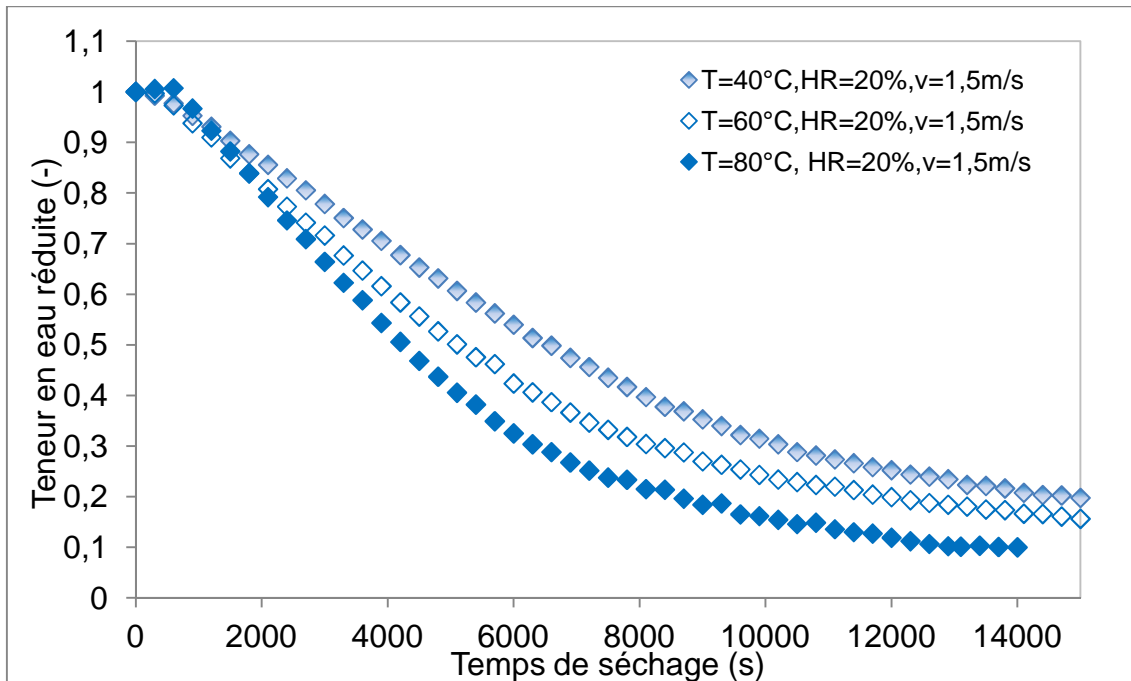


Figure IV.3 : Evolution temporelle de la teneur en eau réduite d'une monocouche du MG : Influence de la température de l'air

IV .3.2.1.2. Humidité relative de l'air

La **figure IV.4** montre que l'augmentation de l'humidité de l'air séchant augmente la teneur en eau d'équilibre du produit et la durée du séchage. En effet, une augmentation de l'humidité de l'air induit une diminution du flux isenthalpe (exprimant le pouvoir évaporateur).

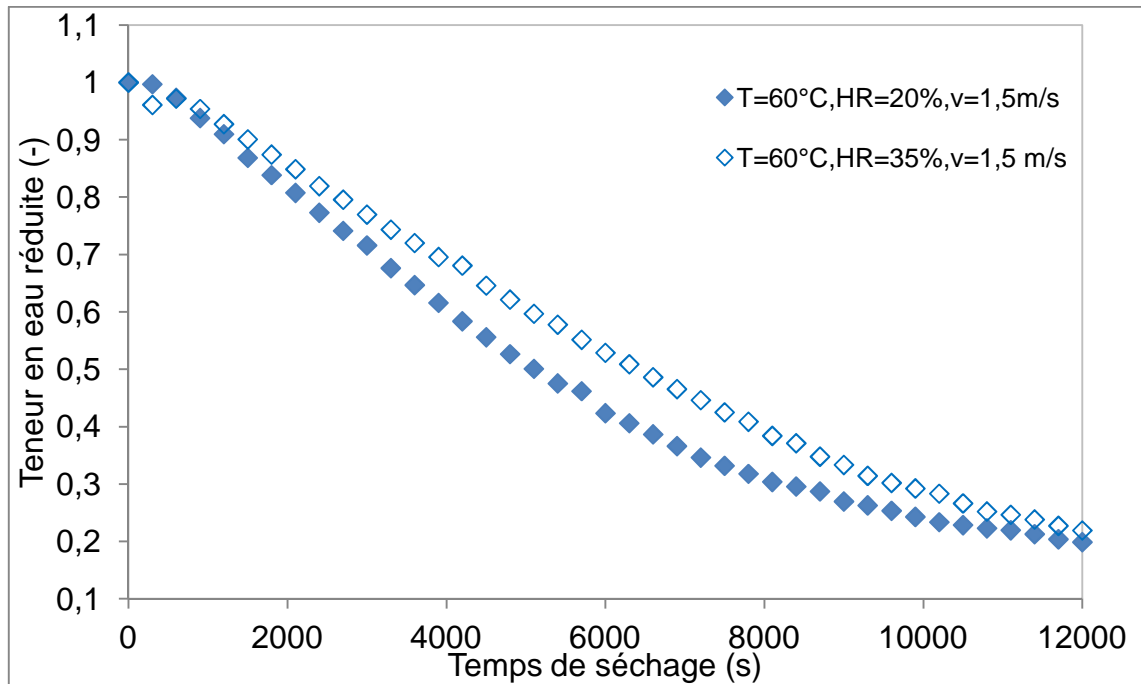


Figure IV.4 : Evolution temporelle de la teneur en eau réduite d'une monocouche de MG : Influence de l'humidité relative de l'air.

IV .3.2.1.3.Vitesse de l'air

La **figure IV.5** montre l'influence de la vitesse de l'air sur la cinétique de séchage du MG : l'augmentation de la vitesse de 0,5 m/s à 2,5m/s entraîne une diminution de la durée du séchage. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation de la convection à la surface du produit est induite par une augmentation de la vitesse de l'air.

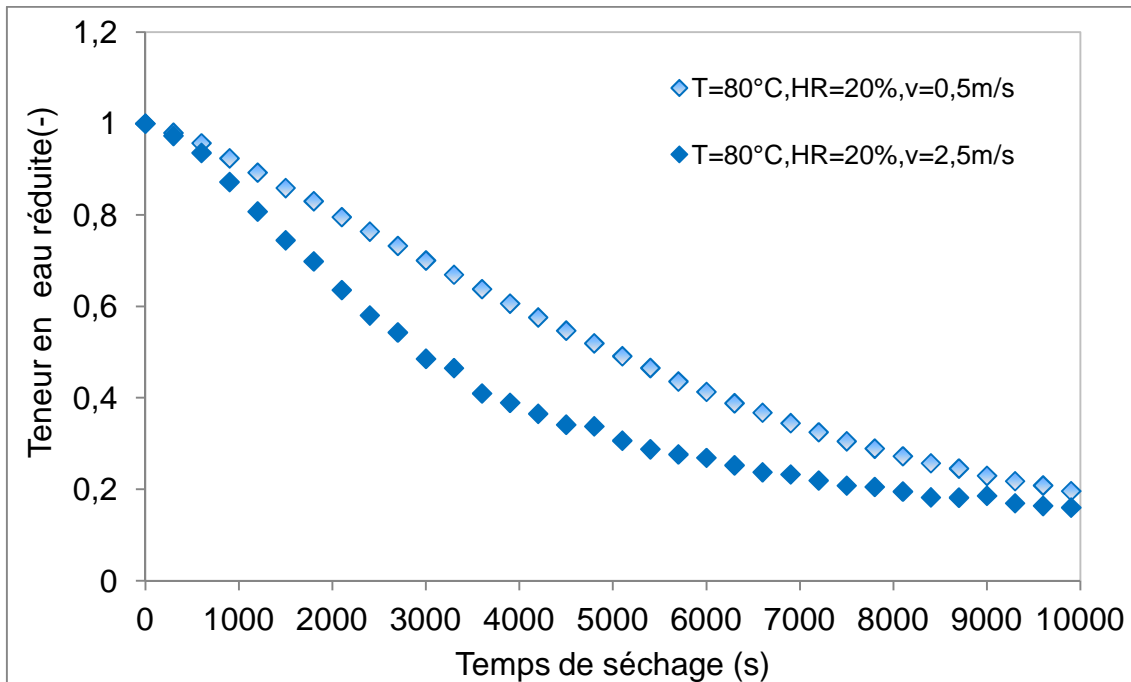


Figure IV.5 : Evolution temporelle de la teneur en eau réduite d'une monocouche d'échantillons de MG : Influence de la vitesse de l'air.

IV .3.2.2. Effet de l'ajout des fibres végétales au composé MG

Les courbes de la comparaison d'évolution temporelle de la teneur en eau des composés MG et CA sont présentées sur les figures (IV.6 et IV.7). Ces cinétiques présentent des tendances exponentielles, qui s'expliquent par l'hygroscopicité des produits étudiés. Nous observons aussi que :

-Pour une teneur en eau réduite supérieure à 0,2 pour les trois températures de séchage, l'ajout des fibres végétales a augmenté la durée de l'opération : Ainsi, pour atteindre une teneur en eau réduite égale à 0,3 à T=60°C la durée est 8100s pour le MG et de 9600s pour le composé CA. Alors que pour une teneur en eau réduite inférieure à 0,2 les deux produits se stabilisent au même temps.

- A la fin de séchage (zone hygroscopique), la teneur en eau atteint par le composé CA est toujours plus faible que celle du composé MG ce qui est en bon accord avec les résultats de la chaleur isostérique (III.4.1.2.2) et celles des isothermes de désorption (III.3.1.3.2)

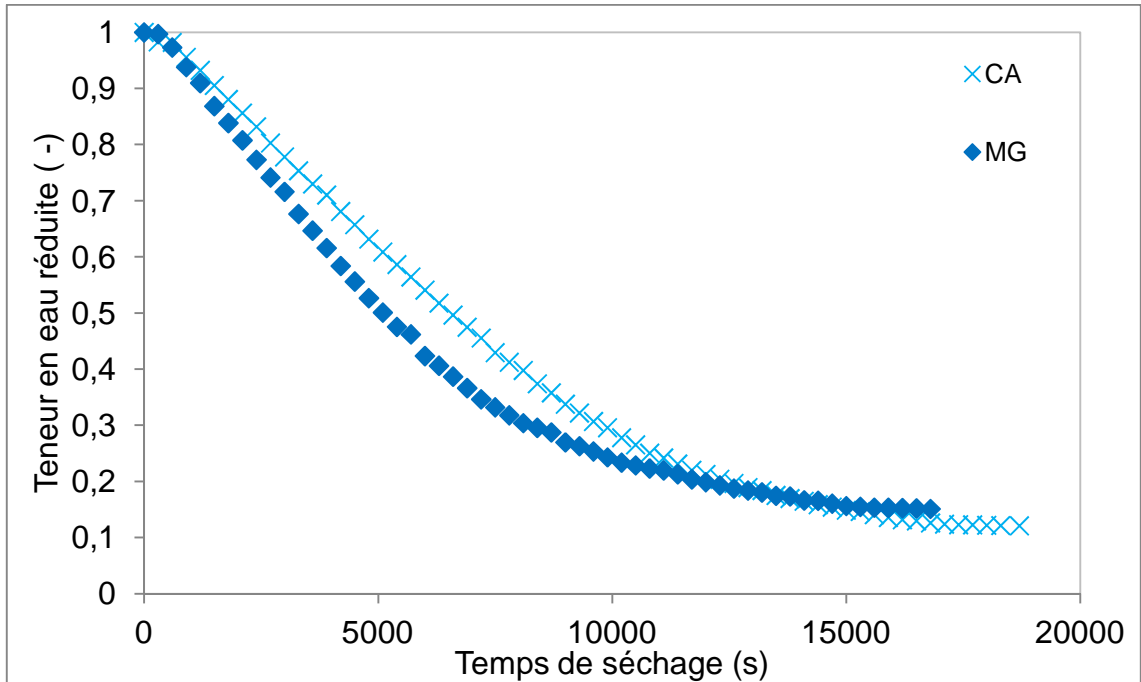


Figure IV.6 : Evolution temporelle de la teneur en eau d'une monocouche d'échantillons des composés MG et CA à T=60°C

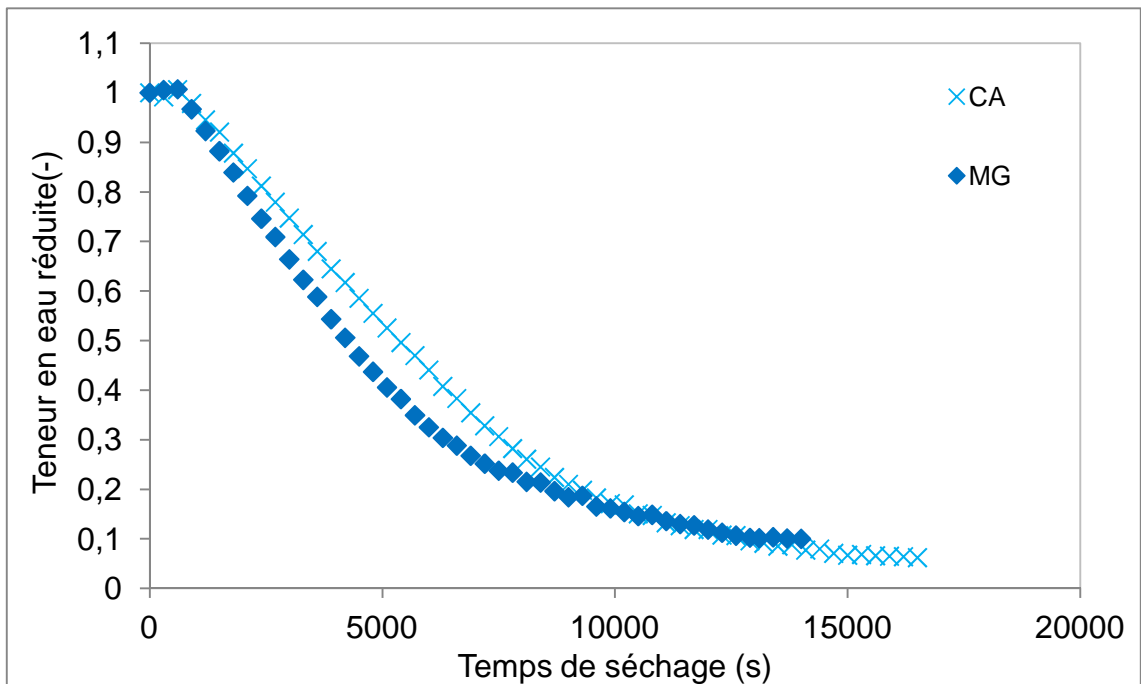


Figure IV.7 : Evolution temporelle de la teneur en eau d'une monocouche d'échantillons des composés MG et CA à T=80°C

IV .4. Vitesse de séchage et courbes de température

Pour mettre en évidence les différentes périodes de séchage (période de chauffage, période de séchage à vitesse constante et période de séchage à vitesse décroissante), les cinétiques de séchage ont été rapportées à la surface extérieure (réelle) de l'échantillon, qui diminue en

cours de séchage (**Pourcel, 2003; Perré et al, 2001**). Les cinétiques de séchage d'un échantillon MG et CA, rapportées à la surface réelle (variable) de l'échantillon, qui est homogène à une densité de flux massique et température au centre de produit en fonction de la teneur en eau sont représentées respectivement, sur les figures **IV.8 et IV.9**.

Ces courbes montrent en général, une phase à vitesse constante relativement courte, (souvent isenthalpes), où l'eau est évacuée à flux constant et une phase à vitesse décroissante où les différentes résistances internes du matériau aux transferts de chaleur et de matière contrôlent la vitesse de séchage. En utilisant la même représentation, **Chemkhi (2008)** et **Mihoubi (2004)** ont trouvé l'existence d'une période de vitesse de séchage à allure constante bien marqué pour l'argile. La teneur en eau critique (X_{cr}) indiquée sur les figures marque le début de la deuxième période de séchage à vitesse décroissante. Elle correspond à la transition entre la diffusion liquide et la diffusion vapeur et elle représente la limite inférieure pour la détermination de diffusivité hydrique. Cette teneur en eau critique est aussi comparable à celle correspondant à l'arrêt du retrait hydrique. Le séchage des deux produits est terminé lorsqu'ils atteignent la teneur en eau d'équilibre dans les conditions opératoires considérées.

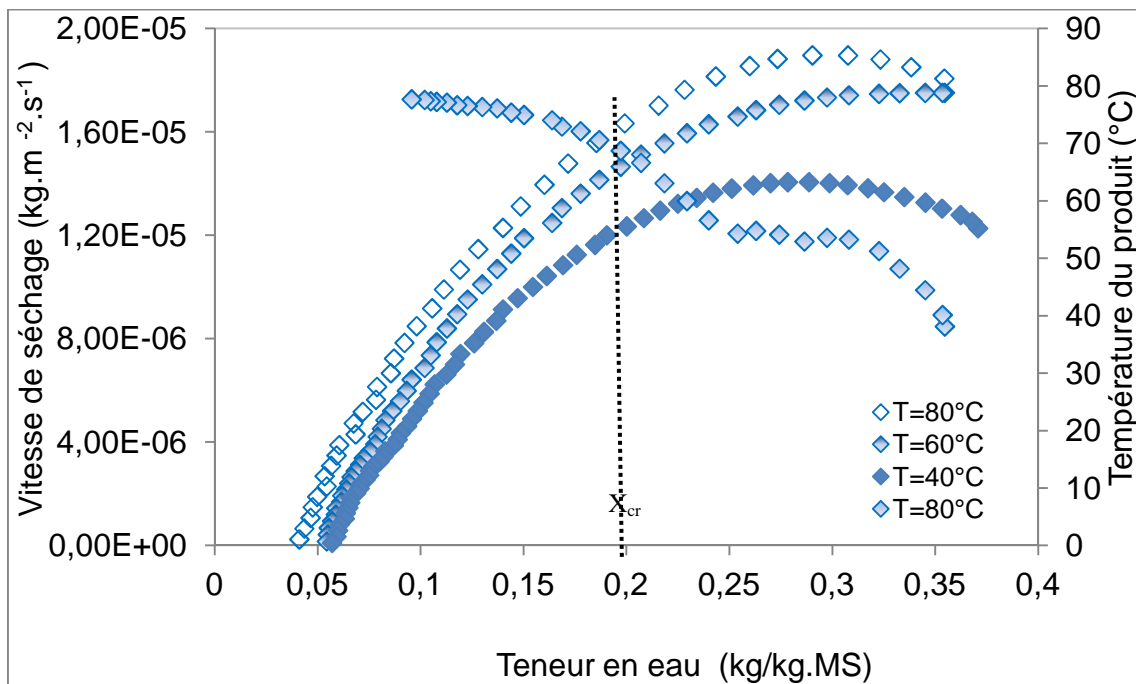


Figure IV.8 : Evolution de la vitesse de séchage par unité de surface d'échange et de la température au cœur d'un échantillon de MG en fonction de la teneur en eau.

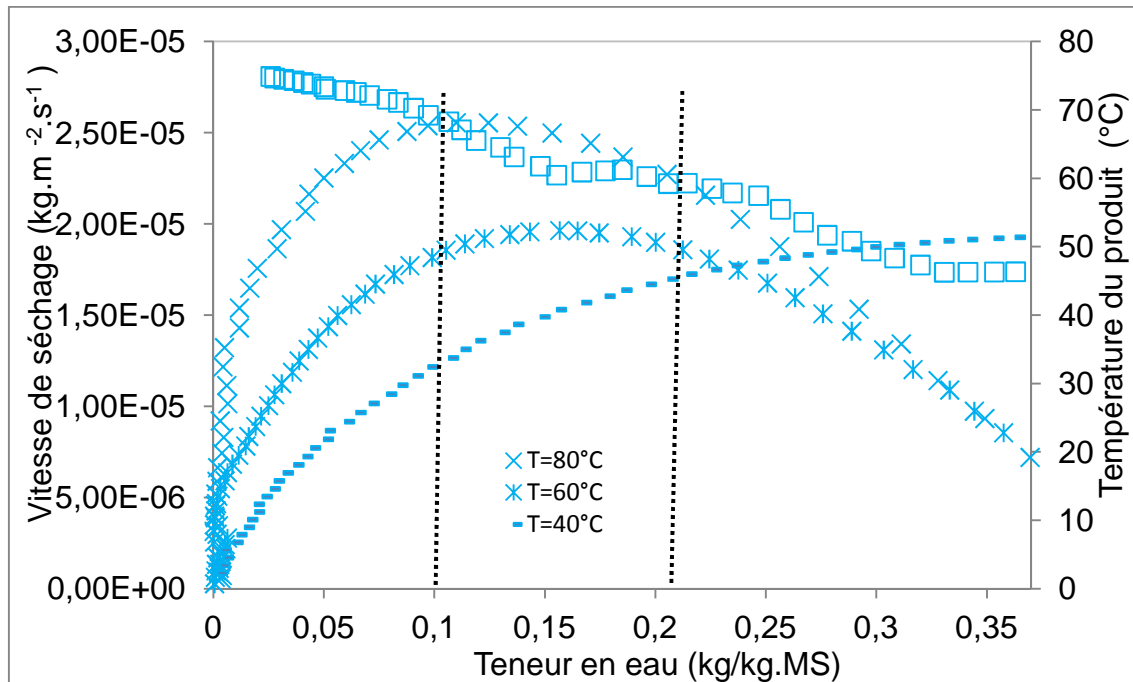


Figure IV.9 : Evolution de la vitesse de séchage par unité de surface d'échange d'un échantillon de CA en fonction de la teneur en eau.

IV .5. Conclusion

D'après nos résultats :

- L'accroissement de la température et de la vitesse de l'air et la diminution de l'humidité relative accentue le séchage d'une monocouche d'échantillons des composés MG et CA.
- Les variations de la vitesse de séchage rapportée à la surface réelle d'un échantillon du composé MG ou du composé CA avec la teneur en eau présentent une première phase de séchage, confirmé par les courbes de la température. La limite inférieure de cette phase en termes de teneur en eau correspond à l'arrêt du retrait.

Les cinétiques de séchage établies seront utilisées pour valider la partie hydro-thermique du modèle complet de séchage, qui constitue la suite de ce travail.

IV.7.Bibliographie

D. Mihoubi: Déshydratation d'argile par compression et séchage. Aspects de modélisation et de simulation. Thèse de doctorat de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (2004).

J-M Courivaud, C. Bacon, P. Crausse : Simulation numérique du comportement d'un béton cellulaire dans sa phase d'élaboration sous gradient de pression de vapeur à haute température. Rev Gin Therm 36, (1997) pp 264-275.

L.Hassini : Transferts couplés de chaleur et de masse lors du séchage convectif d'un produit agro-alimentaire déformable. Thèse de doctorat en physique (2007).

N.Kechaou : Séchage de gels fortement déformables : étude de la diffusion interne de l'eau et modélisation. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine (1989).

P.Perré, B.N. May: A numerical drying model that accounts for the coupling between transfers and solid mechanics, case of highly deformable products: Drying Technology, volume 19, issue 8 (2001) pp1629-1643.

P. Perré et O. Aguiar: Fluage du bois « vert » à haute température (120°C) : expérimentation et modélisation à l'aide d'éléments de kelvin thermo-activités Ann.For.Sci.56, (1999) pp 403-416.

P. Salagnac, P. Glouannec, D. Lecharpentier: Numerical modeling of heat and mass transfer in porous medium during combined hot air, infrared and microwaves drying. International journal of Heat and Mass Transfer 47 (2002) pp4479-4489.

S. Azzouz, A.Guisani, W. Jomaa, et A. Belghith: Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. Journal of food Engineering 55 (2002) pp323-330.

S. Chemkhi: séchage d'un milieu déformable non saturé : modélisation du couplage hygro-mécanique. Thèse en cotutelle entre l'université bordeaux 1 école doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur spécialité : mécanique et l'école nationale d'ingénieurs de Monastir spécialité : génie énergétique (2008).

W.Jomaa: Séchage de matériaux fortement déformables prise en compte de la vitesse de retrait. Thèse de l'université de Bordeaux I (1991).

Chapitre V: Modélisation et
simulation de l'état hydro-
thermo-viscoélastique d'un
matériau déformable saturé en
cours de séchage convectif

V.1.Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit de développer un modèle hydro-thermo-mécanique 2D d'un produit déformable saturé d'eau lors du séchage convectif. La partie hydro-thermique du modèle consiste en une équation de diffusion/convection de l'eau liquide et une équation de conduction/convection de chaleur, couplée par la vitesse de contraction de la phase solide, qui représente l'effet du retrait. La partie mécanique du modèle est basée sur la loi de Maxwell généralisée en déformation plane avec un retrait hydrique isotrope. La fonction de relaxation est une fonction de la teneur en eau et du temps, représentée par la série du Prony à deux termes. Les conditions aux limites imposées sont de type convectif pour le modèle hydro-thermique et de contrainte extérieure nulle pour le modèle mécanique. Le modèle est implémenté numériquement sur un maillage mobile, pour prendre en compte la déformation du produit en cours de séchage. La mise en équation et le développement du modèle sont basés essentiellement sur les travaux de **Bird et al., 1960 ; Jomaa, 1991 ; Ketelaars, 1992 ; Pourcel, 2003 ; Mihoubi, 2004; Hassini, 2007 et Chemkhi, 2008.**

Le modèle est codé sur un échantillon long et de section carré d'un mélange argileux (MG) et alimenté par les propriétés thermo-physiques de ce produit, qui ont été déterminées expérimentalement (voir chapitres II et III).

V.2.Présentation du modèle

V.2.1. Modèle hydro-thermique

V.2.1.1. Principales hypothèses simplificatrices

Pour simplifier le problème, les hypothèses suivantes ont été retenues :

- Les transferts de chaleur et de matière (eau) au sein du produit sont bidimensionnels, dans le plan (x, y) ;
- Le produit est bi-phasique eau-solide ;
- L'évaporation s'effectue à la surface ;

- Le retrait est idéal et isotrope;
- A l'état initial, la température et l'humidité de l'échantillon sont uniformes.

V.2.1.2. Equations générales de transferts dans un repère fixe

V.2.1.2.1. Equation de transfert de matière

Les équations de continuité des phases solide et liquide s'écrivent respectivement (**Hassini, 2007**) :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = - \text{div} (c_s \vec{u}_s) \quad (\text{V.1})$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = - \text{div} (c_l \vec{u}_l) \quad (\text{V.2})$$

où c_i désigne la concentration massique de la composante i et u_i sa vitesse.

La densité de flux de liquide est la somme d'un flux diffusif et d'un flux convectif dû au retrait du produit (annexe 4) (**Bird et al., 1960 ; Vagenas et al., 1990**) :

$$c_l \vec{u}_l = -D \rho \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_l}{\rho} \right) + c_l \vec{u}^* \quad (\text{V.3})$$

\vec{u}^* : vitesse du produit (vitesse moyenne massique des constituants ou vitesse barycentrique du système), (m/s)

Pour un produit composé exclusivement de liquide et de solide et subissant un retrait idéal, on a les relations suivantes (**Ketelaars, 1992**).

$$\vec{u}^* = \frac{c_s \vec{u}_s + c_l \vec{u}_l}{\rho} \quad (\text{V.4})$$

$$c_l = c_s X \quad (\text{V.5})$$

$$\rho = c_l + c_s \quad (\text{V.6})$$

$$c_s = \frac{\rho_s}{1 + \beta X} \quad (\text{V.7})$$

$$X = \frac{c_l}{c_s} \quad (\text{V.8})$$

Où ρ_s est la masse volumique intrinsèque du solide et β est le retrait volumique, défini par **Vagenas et al., 1990** :

$$\beta = \frac{V(X) - V_s}{X V_s} \quad (\text{V.9})$$

En utilisant les relations (V.2), (V.3), (V.5) et (V.7) et après certaines opérations mathématiques (voir annexe 3), l'équation de conservation de la phase liquide s'écrit :

$$\frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial t} = \text{div} \left(\frac{D}{1+\beta} \overrightarrow{\text{grad}} X \right) - \frac{1}{1+\beta X} \vec{u}_s \overrightarrow{\text{grad}} X \quad (\text{V.10})$$

V.2.1.2.2. Equation de transfert de chaleur

L'équation de la conservation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} [(c_s C_{ps} + c_l C_{pl}) T] = - \text{div} (\vec{q}) \quad (\text{V.11})$$

où C_{pi} désigne la chaleur spécifique de la composante i .

Dans le cas d'un matériau déformable comme le notre, l'énergie thermique est transférée par conduction (le milieu étant considéré comme milieu continu équivalent ayant des propriétés thermo-physiques équivalentes) et également transportée par le déplacement de l'eau et de la matrice solide (qui se déplace consécutif à la perte d'eau).

Ainsi, le flux d'énergie est la somme de deux contributions, une composante conductive et une composante convective (**Bird et al. ,1960**) :

$$\vec{q} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) + (c_l C_{pl} \vec{u}_l + c_s C_{ps} \vec{u}_s) T \quad (\text{V.12})$$

En insérant l'équation (V.12) dans (V.11) et en combinant avec les équations de conservation de masse (V.1) et (V.2) et après certaines opérations mathématiques (voir annexe 2), on obtient :

$$\frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{ps} + X C_{pl}) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)) - \frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{ps} \vec{u}_l + X C_{pl} \vec{u}_s) \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad (\text{V.13})$$

V.2.1.2.3. Système d'équations hydro-thermique dans le repère (x, y)

$$\textbf{Liquide} : \frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial y} \right) - \frac{1}{1+\beta X} u_s^x \frac{\partial X}{\partial x} - \frac{1}{1+\beta X} u_s^y \frac{\partial X}{\partial y} \quad (\text{V.14})$$

$$\textbf{Chaleur} : \frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{pl} X + C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{pl} X + C_{ps}) u_s^x \frac{\partial T}{\partial x} -$$

$$\frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{pl} X + C_{ps}) u_s^y \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{V.15})$$

V.2.1.2.4. Conditions initiales et aux limites

La description graphique de configurations considérées est représentée sur la figure V.1.

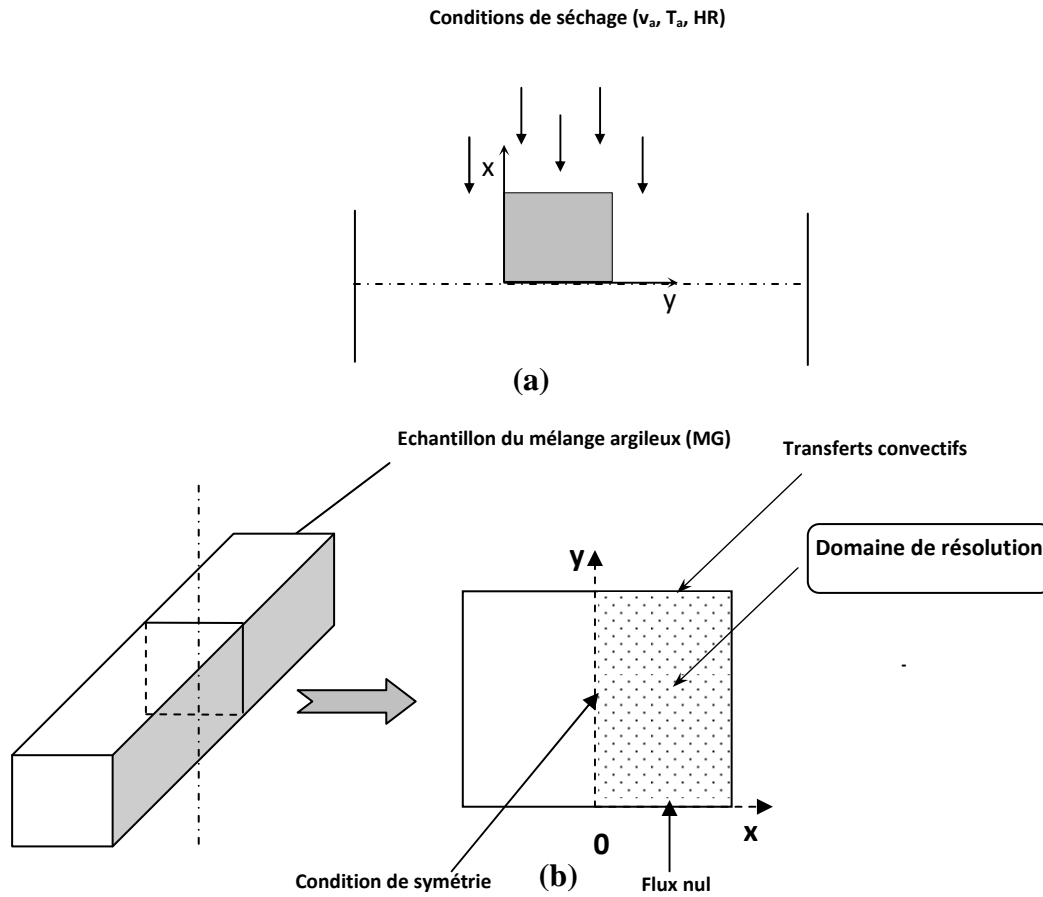


Figure V.1 : Configuration du modèle physique : (a) orientation de l'échantillon dans la vaine de séchage (b) domaine de résolution numérique

$t = 0$:

$$X = X_0 ; T = T_0 ; u_s^x = u_s^y = 0 \quad (V.16)$$

$t > 0$:

Surface de symétrie $x = 0$

$$\frac{\partial X}{\partial x} = 0 ; \frac{\partial T}{\partial x} = 0 ; u_s^x = 0 \quad (V.17)$$

Surface en contact avec la grille $y = 0$:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = 0 ; \frac{\partial T}{\partial y} = 0 ; u_s^y = 0 \quad (V.18)$$

Au niveau de la surface latérale $x = L$ (t):

$$\frac{\rho_s}{1+\beta X} \left(-D \frac{\partial X}{\partial x} X u_s^x \right) \Big|_L = k [a_w(X, T) P_{vsat}(T) - Hr P_{vsat}(T)] \quad (V.19)$$

$$\left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\rho_s}{1+\beta} (C_{ps} + X C_{pl}) u_s^x T \right) \Big|_L - k [a_w(X, T) P_{vsat} - Hr P_{vsat}(T_a)] \Big|_{L_v(T)} = h (T - T_a) \quad (V.20)$$

Au niveau de la surface supérieur horizontale $y = e$ (t)

$$* \frac{\rho_s}{1+\beta X} \left(-D \frac{\partial X}{\partial y} + X u_s^y \right) \Big|_e = k [a_w(X, T) P_{vsat}(T) - Hr P_{vsat}(T)] \quad (V.21)$$

$$* \left[\left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\rho_s}{1+\beta} (C_{ps} + X C_{pl}) u_s^y T \right) \Big|_e - k [a_w(X, T) P_{vsat}(T) - Hr P_{vsat}(T_a)] \Big|_{L_v(T)} \right] = h (T - T_a) \quad (V.22)$$

Pour la géométrie considérée, le coefficient de transfert de masse aux niveaux des surfaces d'échange l'échantillon a été évalué à partir du coefficient de transfert de chaleur selon la formule suivante :

$$k = \frac{h}{(\rho_a C_{Pa})} \quad (V.23)$$

Le coefficient de transfert de chaleur h a été calculé à l'aide de la formule suivante (Incropera et Dewitt, 1996).

$$h = 0,180 \frac{\lambda_a}{d} \left(\frac{u_a \bar{d}}{\nu_a} \right)^{0,699} Pr^{0,35} \quad (V.24)$$

où \bar{d} est la dimension moyenne, représentant la coté de la section représentative.

V.2.2. Modèle mécanique

V.2.2.1. Hypothèses simplificatrices

Pour le modèle mécanique visco-élastique, les hypothèses suivantes ont été retenues :

- La déformation est plane et libre dans la direction z ;
- Le retrait est isotrope ;
- Le comportement visco-élastique du matériau est approché par la loi de Maxwell généralisée.

V.2.2. 2. Loi de Maxwell généralisé

Le modèle mécanique est basé sur l'équation d'équilibre mécanique et sur la loi de Maxwell généralisé traduisant le comportement viscoélastique du matériau. Ces équations s'expriment respectivement comme suit (Itaya et al, 2001 ; Mercier, 1996) :

$$\nabla(\sigma_{ij})=0 \quad (\text{V.25})$$

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t (K(t-\tau) - \frac{2}{3}G(t-\tau)) \frac{\partial \varepsilon_{ij}^m(\tau)}{\partial \tau} \delta_{ij} d\tau + 2 \int_0^t G(t-\tau) \frac{\partial \varepsilon_{ij}^m(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad (\text{V.26})$$

G et K sont respectivement les modules de cisaillement (ou de rigidité) et de la déformation (ou de compression), et ont pour expressions :

$$G(t)=E(t)/3(1-2\nu), K(t)=E(t)/2(1+\nu) \quad (\text{V.27})$$

E(t) est la fonction de relaxation appelée également module d'Young instantanée qui devrait être mesuré expérimentalement.

La déformation totale ε_{ij} , est la somme d'une déformation mécanique due au comportement visco-élastique ε_{ij}^m du produit et d'une déformation hydrique ε_{ij}^h due à la perte d'eau et proportionnelle à la teneur en eau :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^m + \varepsilon_{ij}^h \quad (\text{V.28})$$

$$\varepsilon_{ij}^h = \alpha(X - X_0)\delta_{ij} \quad (\text{V.29})$$

Ces équations mécaniques ont été résolues numériquement non pas en termes de déformation (ε), mais en termes de déplacements (u) dans les directions x et y. Les relations entre la déformation totale, le déplacement et la vitesse de la matrice solide sont:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), i, j = x, y \quad (\text{V.30})$$

$$v_s^i = \frac{\partial u_i}{\partial t} \quad (\text{V.31})$$

V.2.3. Implémentation numérique

Le but de ce travail n'est pas l'approfondissement dans les calculs numériques, mais plutôt la compréhension de la physique de séchage des matériaux saturés, non saturés et déformables.

En raison de la symétrie du problème (voir **figure. V.1**), le modèle décrit ci-dessus a été résolu numériquement sur un domaine bidimensionnel représentant la moitié (5mmx10mm) d'une section représentative de l'échantillon. Les équations finales ainsi que, les conditions initiales et aux limites ont été implémentées numériquement avec le logiciel commercial « éléments finis » COMSOL Multiphysics (version 3.5a). Ce logiciel permet de simuler les contraintes et les déformations induites dans les produits solides par les procédés thermiques, en grande déformation et avec couplage hydromécanique à double sens. Le domaine de résolution a été maillé avec des éléments triangulaires très raffinés vers les frontières. Le solveur direct (UMEPACK) a été utilisé pour la résolution numérique des équations.

V.3. Résultats et discussion

V.3.1. Validation du modèle par rapport aux expériences de séchage

Le modèle physique décrit dans la partie précédente doit être validé expérimentalement avant son utilisation comme outil de prédiction et d'optimisation du procédé. La validation a portée simplement sur les cinétiques de séchage en termes d'évolution temporelle de la teneur en eau moyenne et de la température au centre de l'échantillon. Les résultats de validation sont représentés sur la **figure V.2**.

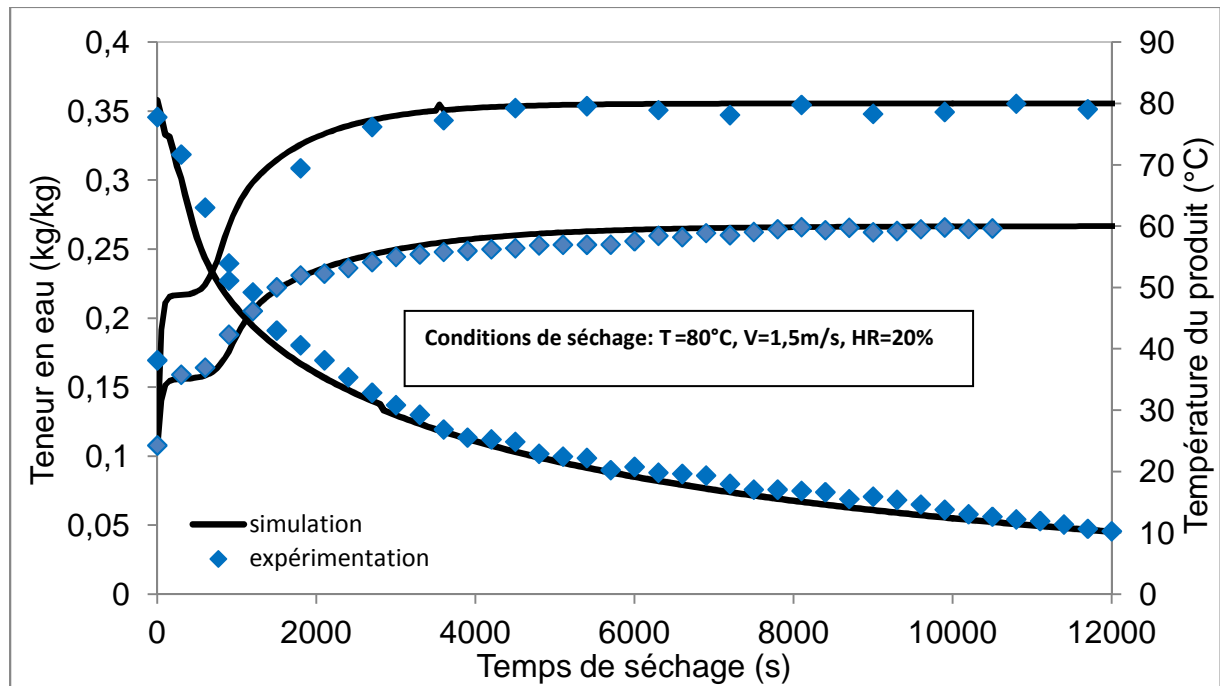


Figure V. 2 : Evolution temporelle de la teneur en eau moyenne et de la température au centre de l'échantillon

D'après les résultats présentés sur la **figure V.2**, l'accord entre l'expérience et la simulation est acceptable surtout en ce qui concerne l'évolution de la température. Les écarts constatés peuvent être attribués en partie au cumul des imperfections du banc d'essais (plus spécifiquement aux vibrations du support induites par le courant d'air et à l'imprécision due au positionnement du thermocouple au centre de l'échantillon). Les hypothèses simplificatrices du modèle, notamment l'hypothèse du retrait isotrope et idéal ainsi que certaines approximations numériques peuvent également expliquer les disparités observées sur les courbes de validation.

V.3.2. Simulation de l'état hydro-thermique

La distribution de la teneur en eau dans l'échantillon à 900s et 10800s de séchage sont présentés sur la **figure V.3**. On remarque qu'au début du séchage, la diminution de la teneur en eau est plus accentuée à la surface supérieure qu'à l'intérieur de l'échantillon, à cause du fort gradient hydrique, qui va accroître la diffusion de l'humidité dans cette région. A la fin du séchage, la teneur en eau est devenue uniforme et est égale à sa valeur d'équilibre thermodynamique avec l'air ambiant. Par ailleurs, on remarque sur les figures la réduction du volume de l'échantillon en cours du séchage représenté par le contour interne, le contour externe représente par contre le volume initial de l'échantillon. Il convient de noter que la

distribution non uniforme, de la teneur en humidité au début du processus du séchage va engendrer des contraintes mécaniques internes qui seront analysées dans la partie suivante.

Les distributions de la température dans l'échantillon après 900s et 10800s de séchage sont présentées sur la **figure.V.4**. On constate que la température à l'intérieur de l'échantillon est pratiquement uniforme durant tout le procédé, ce qui est légitime car la taille de l'échantillon est très faible. Ces résultats montrent la corrélation entre la simulation avec la réalité physique et il traduit le fait que le transfert interne de l'eau dans ce matériau est limitant.

Par ailleurs, la température de l'échantillon augmente au début de séchage, passe ensuite par un palier représentant la phase de séchage à vitesse constante (la température de surface égale à la température humide de l'air). A la fin de séchage la température atteint celle de l'air de la veine de séchage.

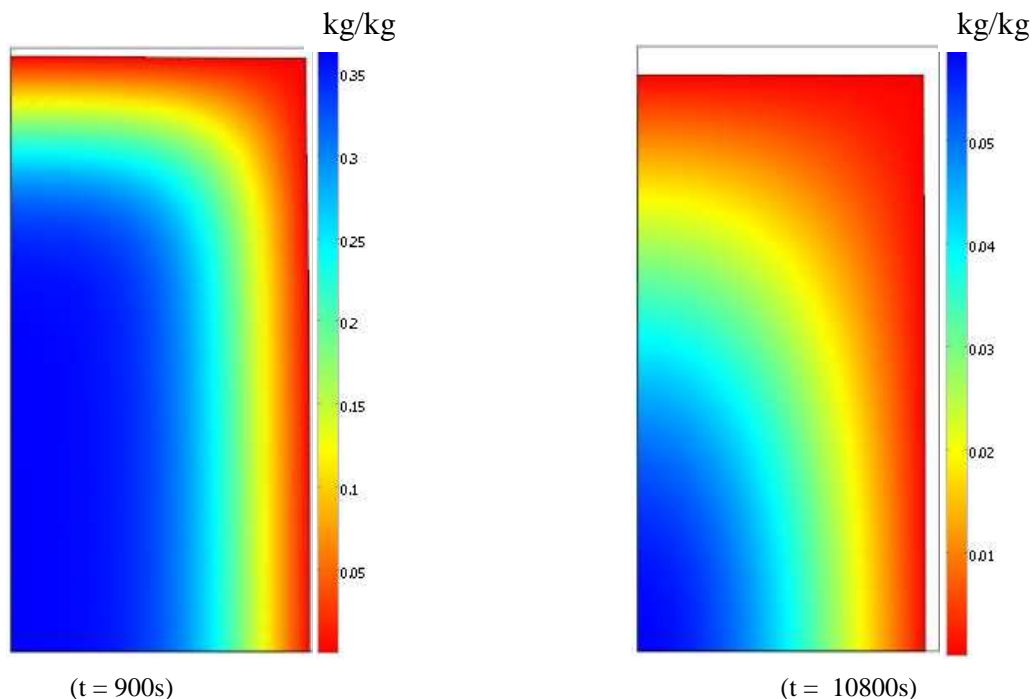


Figure.V.3 : Distribution de la teneur en eau à t = 900s et t = 10800s

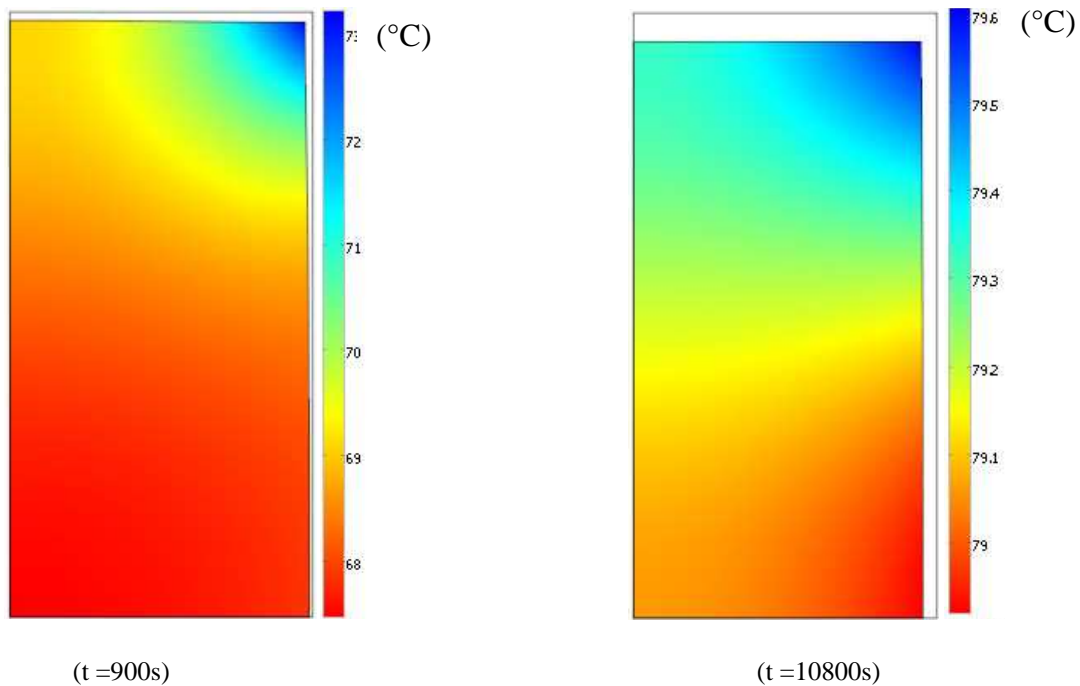


Figure.V.4 : Distribution de la température d'un échantillon de MG à t = 900s et t =10800s

V.3.3. Simulation de l'état mécanique

Les distributions des contraintes mécaniques dans l'échantillon après 900s et 10800s de séchage sont présentées respectivement sur **les figures V. 5 et V. 6**, dans lequel (a) représente la contrainte normale dans la direction x (σ_{xx}), (b) la contrainte normale dans la direction y (σ_{yy}) et (c) la contrainte de cisaillement (σ_{xy}) dans le plan (x, y). Ces profils ainsi que tous les autres présentés dans ce document, ont été déterminées dans une section au milieu de l'échantillon, sous forme de barreau. Conventionnellement, les valeurs positives et négatives des contraintes correspondent respectivement, aux contraintes de traction et de compression.

D'après nos simulations, au début de l'opération de séchage (t = 900s) la couche périphérique de l'échantillon exposée à l'air est en traction (contraintes positives) et le cœur de l'échantillon est en compression (contraintes négatives), en raison de l'équilibre mécanique. Au milieu du séchage (t = 10800s), la contrainte subit une inversion de signe, la couche périphérique de l'échantillon devient en compression et le cœur l'échantillon devient en traction. A la fin de séchage, la contrainte s'estompe pour devenir nulle (**figure.V.7**). Ce phénomène d'inversion de contrainte a été observé par plusieurs auteurs en se basant sur un modèle mécanique viscoélastique (**Perré et al., 2004; Banaszak et Kowalski., 2005; Rémond et al., 2007; Khalfaoui et al., 2013**).

La **figure V.7** montre que le niveau de contrainte augmente rapidement au début du séchage, à cause de l'augmentation forte du gradient d'humidité, passe par un maximum, correspondant physiquement au début de la phase à vitesse décroissante et décroît par la suite pour atteindre une seconde valeur maximum de signe opposé et tend vers zéro lorsque l'humidité s'annule vers la fin du séchage.

D'après la **figure.V.6**, la contrainte la plus forte est située sur la face de l'échantillon exposé à l'air de séchage. Ceci est dû au fort retrait hydrique dans cette région et signifie que le risque de fissuration affecte uniquement cette face. De plus, ces fissures, si elles existent, ne peuvent pas s'étendre vers le cœur de l'échantillon car il est en compression. Il est également intéressant de noter que la contrainte normale dans la direction x à la surface supérieure de l'échantillon est inférieure à celle sur la surface latérale (σ_{xx}), de sorte que les fissures sont alors ainsi plus susceptibles d'apparaître à la surface latérale de l'échantillon.

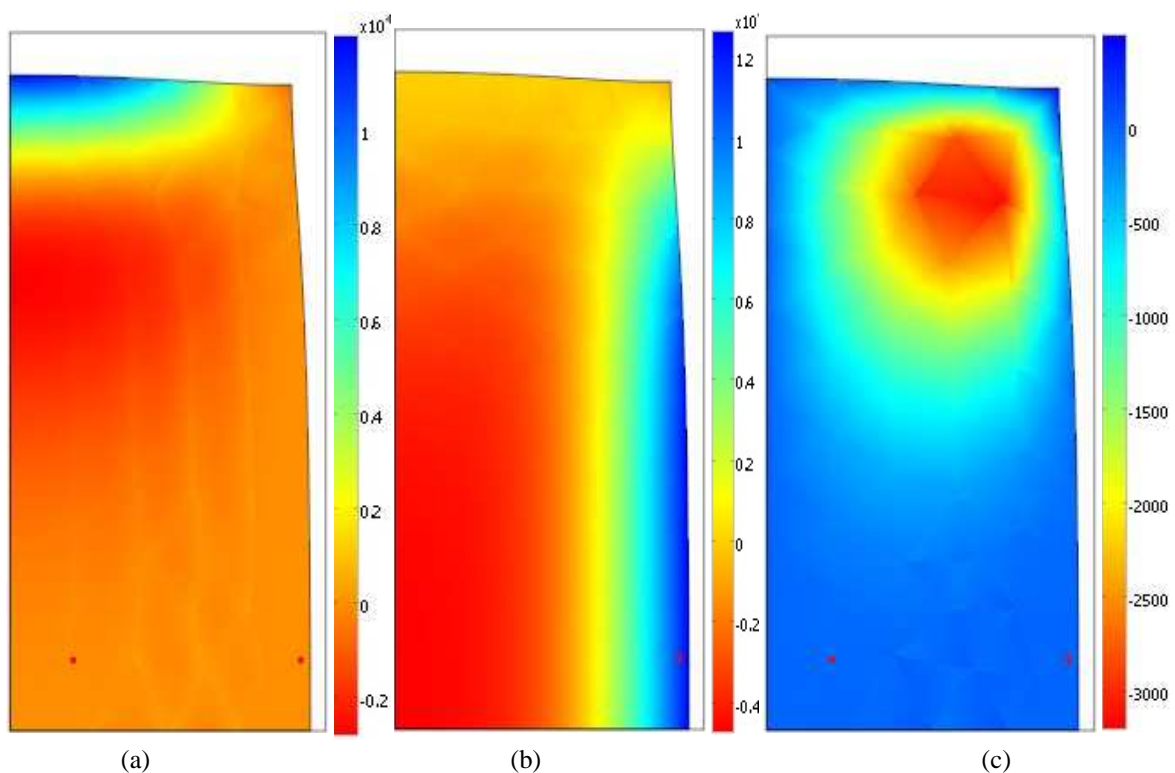


Figure. V.5 : Distribution de la contrainte (a- σ_{xx} , b- σ_{yy} , c- σ_{xy}) à t = 900 du séchage

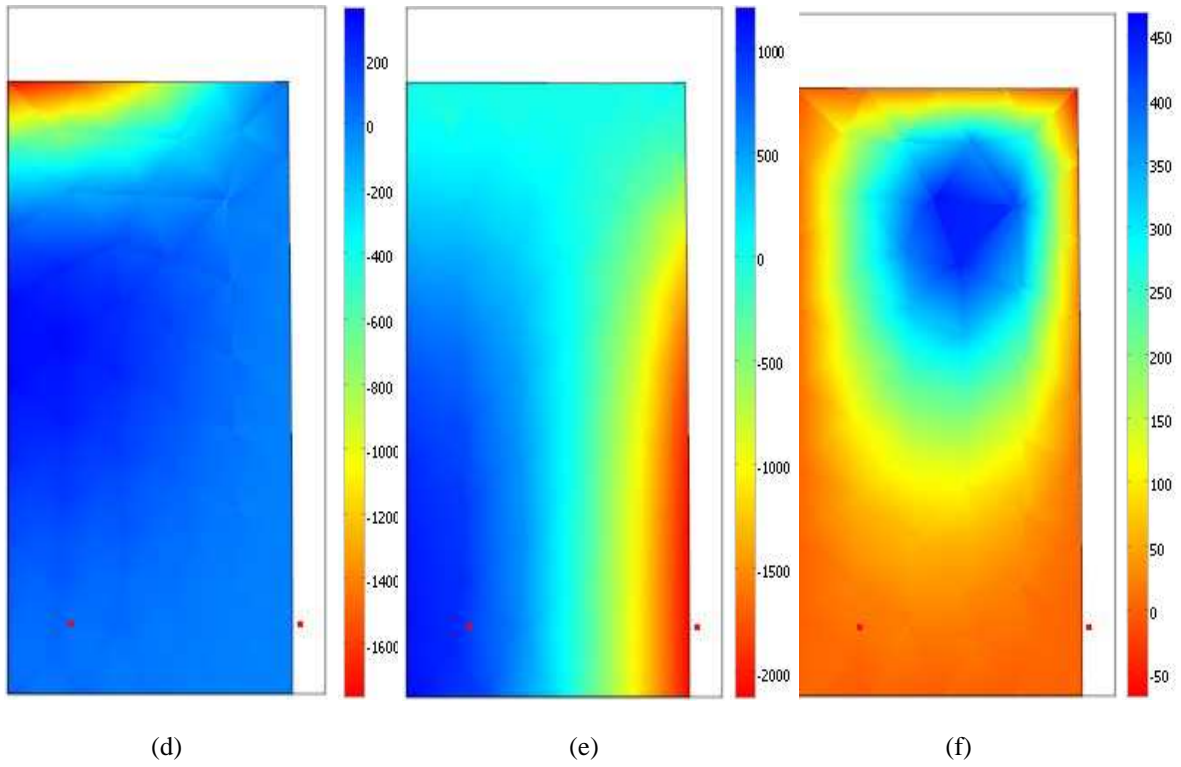


Figure. V.6 : Distribution de la contrainte (d- σ_{xx} , e- σ_{yy} , f- σ_{xy}) à $t = 10800$ du séchage

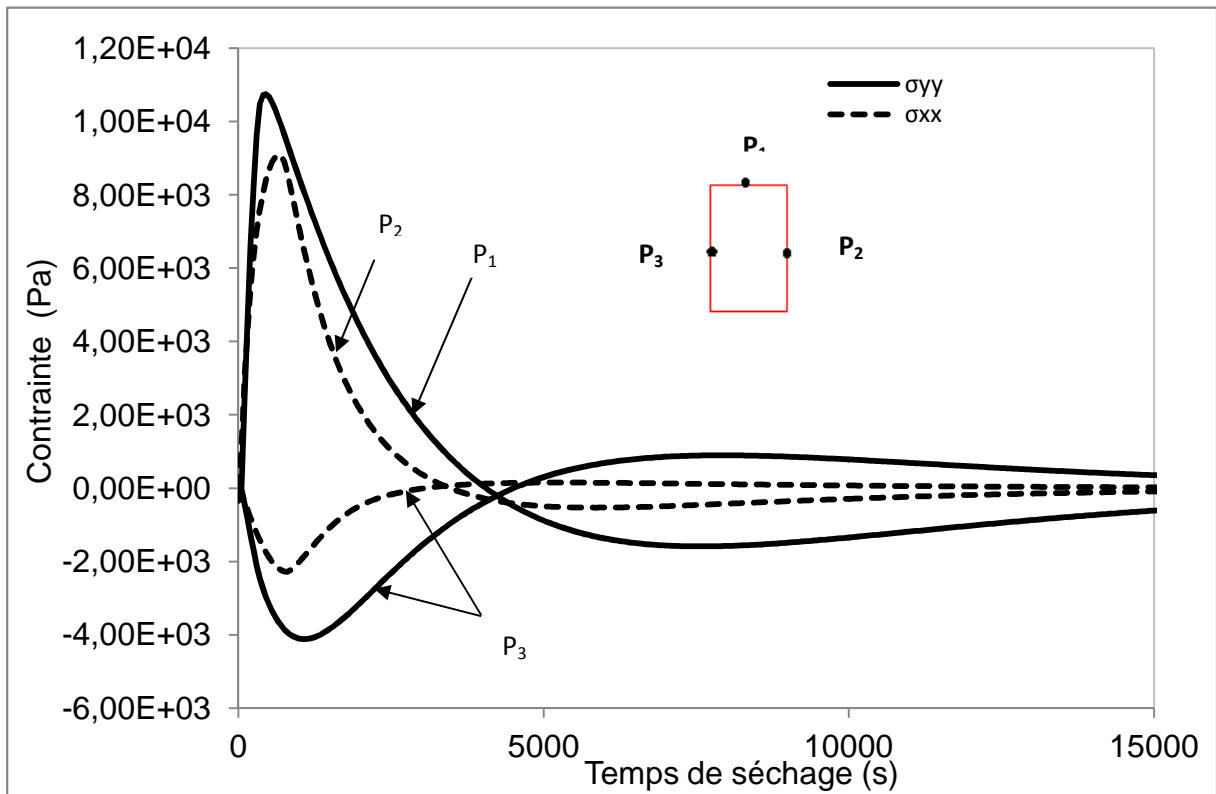


Figure. V.7 : Contraintes normales dans les directions x et y en fonction de temps de séchage

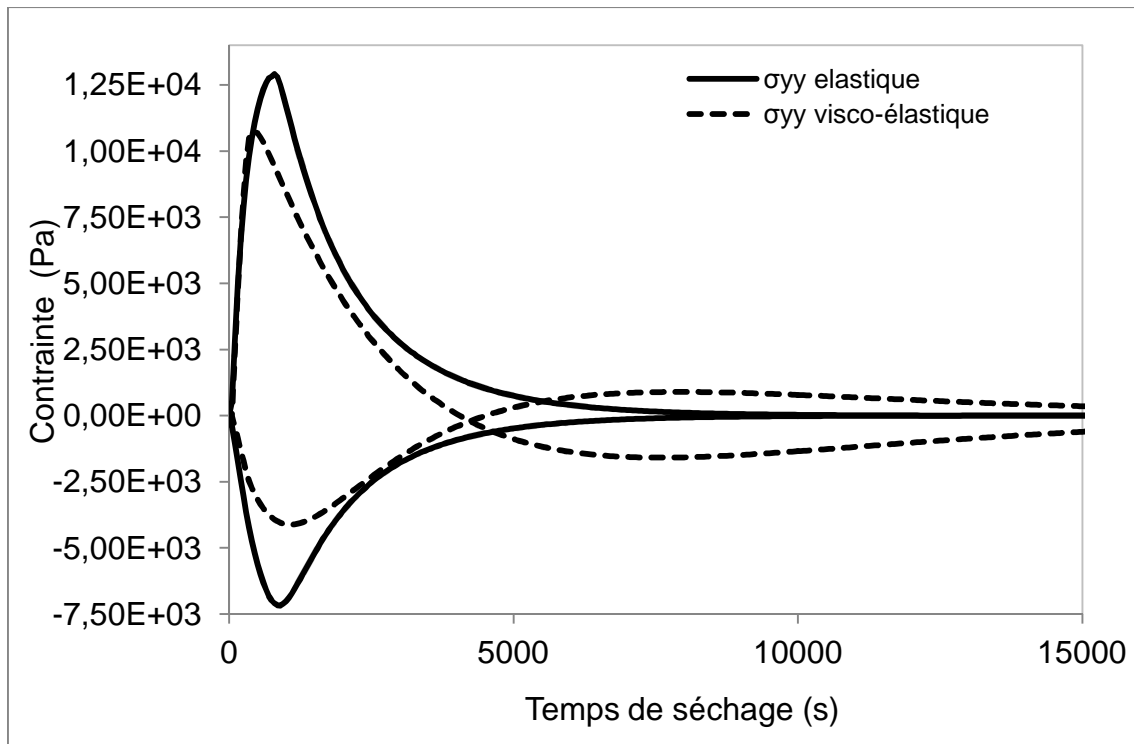


Figure.V 8 : Evolution de contrainte normale dans la direction y en fonction de temps avec les modèles viscoélastique et élastique

La **figue.V.8** nous permet de comparer l'évolution temporelle de la contrainte élastique et de la contrainte viscoélastique. En effet, au début du procédé, les courbes présentent les mêmes allures et elles atteignent leur maximum à des temps très proches. Les niveaux de contrainte calculés par le modèle viscoélastique est par contre plus faibles que ceux calculés par le modèle élastique. **Kowalski et Rajewska (2002)** et **Rémond (2006)** ont trouvés un résultat similaire respectivement, pour le cas d'un échantillon cylindrique d'argile et d'une planche du bois, séchés par convection. **Khalfaoui et al., (2013)** et **Rémond (2006)** ont cependant démontré que la contrainte viscoélastique est supérieure à celle élastique respectivement pour un échantillon parallélépipédique d'argile et du bois.

V.4.Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle interne de séchage, couplant les transferts de chaleur, les transferts de matière et la mécanique de structure a été développé et implémenté numériquement, à l'aide du solveur commercial 'Comsol Multiphysics'. Ce modèle permet de prédire l'évolution de l'état hydro-thermo-viscoélastique d'un produit déformable saturé en eau lors du séchage. Un échantillon long et de section carré d'un mélange argileux (MG) a fait l'objet d'une application.

Une validation expérimentale de ce code a été effectuée sur la base des cinétiques de séchages réalisés au laboratoire. Partant de cette validation, les contraintes mécaniques qui se produisant dans l'échantillon supposé viscoélastique ont été simulées pour différentes conditions opératoires et interprétées en termes d'endommagement mécaniques du produit. La taille et la forme de l'échantillon ont été également prédites tout le long du procédé. Une comparaison des contraintes viscoélastiques et des contraintes élastiques a été établie par la simulation numérique.

V.5. Bibliographie

A. A. J. Ketelaars: Drying Deformable Media Kinetics Shrinkage and Stresses. Ph. D. Technische. University Endhoven (1992).

F. D. Incropera, D.P. Dewitt: Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley and Sons (Fourth Edition).(1996).

F.Mercier : Séchage de gel d'alumine: Maîtrise de la texture de supports de catalyseurs. Thèse, Université de Bordeaux I (1996).

G. Musielak: Possibility of clay damage during drying. Drying Technology, 19, (8), (2001) pp 645-1659.

G L. Lecomte-Nana, O. Barre, C. Nony, G. Lecomte, T. Terracol: Innovative clay-cellulosic biosourced composite: Formulation and processing. Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol 33, (2013) pp 219-232.

G.K.Vagenas, D.Marinos-Kouris, et G. D.Saravacos: An analysis of mass transfer in air drying of food. Drying Technology 19 (2), (1990) pp 323-342.

H.Yang, N.Sakai, M.Watanable: Drying Model with non-isotropic shrinkage deformation undergoing simultaneous heat and mass transfer. Drying Technology, 19, (7), (2001) pp 441-1460.

H.Yang, N.Sakai, M. Watanable: Drying Model with non-isotropic shrinkage deformation undergoing simultaneous heat and mass transfer. Drying Technology, 19, (7), (2001) pp 1441-1460.

I. Hammouda, D.Mihoubi: Modelling of drying induced stress of clay: elastic and viscoelastic behaviours. *Mech Time-Depend Mater* (2013).

J. Banaszak, S. J. Kowalski: Theoretical and experimental analysis of stresses and fractures in clay like materials during drying. *Chemical Engineering and Processing* 44, (2005) pp 497-503.

K.Khalfaoui, S.Chemkhi, F. Zagrouba: Modeling and stress analysis during drying of a deformable and saturated porous medium. *Drying Technology* 31, (2013) pp1124-1137.

L. Hassini, S.Azzouz, R. Peczalski, A.Belghith: Estimation of potato moisture diffusivity from convective drying kinetics with correction for shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 79, (2007) pp47-56.

L.Hassini, S.Azzouz, R.Peczalski, A.Belghith: Estimation of potato moisture diffusivity from convective drying kinetics with correction for shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 79, (2007) pp47-56.

L.Qian, L.Dong, L. J. Wang, N.Özkan, Z. H.Mao: Dynamic viscoelastic properties of sweet potato studied by dynamic mechanical analyzer. *Carbohydrate Polymers* 79, (2010) pp 520-525.

L.Kaur, N.Singh, N. S.Sodhi, H. S. Gujral: Some properties of potatoes and their starches. I. Cooking, textural and rheological properties of potatoes. *Food Chemistry* 79, (2002) pp177-181.

L.S.Arrieche, R.G.Corrêa, D.J.M. Sartori: Drying stresses and strains in a spherical food model. *Computers and Chemical Engineering*, 33, (2009) pp1805-1813.

P. Perré, J. Passard : A physical and mathematical model able to predict the stress field in wood over a wide range of drying conditions. *Drying Technology*, 22, (1&2), (2004).

P.Perré, B. K. May: A mathematical drying model that account for the coupling between transfers and solid mechanics. Case of highly deformable products. *Drying Technology*, 19, (8), (2001) pp 1629-1643.

R. B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot: Transport phenomena. John Wiley and Sons. New York (1960).

R. Peczalski, D.Falgon, A.Julien, J.C. Boyer, E. Vidal-Sallé: Impact of density gradients on the stress level within a green ceramic compact during drying. *Drying Technology* 23, (2005) pp71-82.

R. Peczalski, D.Falgon, A.Julien, J.C. Boyer, E. Vidal-Sallé : Impact of density gradients on the stress level within a green ceramic compact during drying. *Drying Technology*, 23, (2005) pp 71-82.

R.Rémond, J.Passard, P. Perré : The effect of temperature and moisture content on the mechanical behaviour of wood: a comprehensive model applied to drying and bending. *European Journal of Mechanics* 26, (2007) pp 558-572.

S. J. Kowalski: Control of mechanical processes in drying. Theory and experiment. *Chemical Engineering science*, 65, (2010) pp 890-899.

S.J. Kowalski, K.Rajewska: Drying-induced stresses in elastic and visco-elastic saturated materials. *Chemical Engineering Science*, 57, (2002) pp 3883-3892.

S.Chemkhi, F.Zagrouba, A.Bellagi, : Mathematical model for drying of highly shrinkage media. *Drying Technology* 22, (5), (2004) pp 1023-1039.

S.J. Kowalski, K.Rajewska, A.Rybicki: Stresses generated during convective and microwave drying. *Drying Technology* 23, (2005) pp1875-1893

S.J.Kowalski, K. Rajewska: Drying-induced stresses in elastic and visco-elastic saturated materials. *Chemical Engineering Science*, 57, (2002) pp 3883-3892.

W.Jomaa, J.R Puiggali: Drying of shrinkage materials: modelling with shrinkage velocity. *Drying Technology* 9, (1991) pp 1271-1293.

W. Jomaa, J.R. Puiggali : Drying of shrinkage materials: Modelling with shrinkage velocity. *Drying Technology* 9, (1991) pp 1271-1293.

W.K. Solomon, V.K. Jindal: Modeling changes in rheological properties of potatoes during storage under constant and variable conditions. *LWT*, 40, (2007) pp170-178.

Y. Itaya, K. Okouchi, S. Mori: Effect of heating modes on internal strain-stress formation during drying of molded ceramics. *Drying Technology* 19(7), (2001) pp1491-1504.

Chapitre VI :

Modélisation et simulation de
l'état hydro-thermo mécanique
d'un matériau poreux
déformable non saturé en cours
d'un séchage convectif

VI.1. Introduction

L'hypothèse d'un produit biphasique (solide-liquide), présentant un retrait idéal n'est pas toujours acceptable. En effet, généralement les produits humides avec un squelette rigide présentent une porosité non nulle. De plus ces produits sont accompagnés en cours de séchage d'un phénomène de transition permettant la création d'une phase gazeuse dans le réseau des pores. Il serait donc plus pertinent d'établir un modèle capillaro-poreux prenant en compte l'existence de trois phases dans le produit ainsi que le phénomène de transition d'un milieu diphasique à un milieu triphasique. L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle 2D, permettant de simuler les distributions de la teneur en eau, de la température et de la pression totale (air plus vapeur) de la phase gazeuse au sein d'un milieu capillaro-poreux humide déformable non saturé et hygroscopique en cours d'un séchage convectif. Ce modèle est basé essentiellement sur les travaux de **Constant et al., 1996 ; Perré et Turner (1997); Salagnac et al. (2002) ; Hassini et al. (2012)**. Les variables dépendantes choisies pour représenter l'état du produit en cours du procédé sont les suivantes:

X - teneur totale (vapeur et liquide) en eau base sèche, kg eau/ kg ms.

T - température, °C.

P_g - pression totale (air et vapeur) de la phase gaz, Pa.

Le modèle est appliqué à un barreau de composite argilo-cellulosique commercial (un mélange argileux avec fibres végétales) soumis à un procédé de séchage convectif basse et moyenne température (inférieure à la température d'ébullition de l'eau). Ce composé innovant est utilisé pour le développement de coffrets de conservation d'objets du patrimoine pour les préserver du feu essentiellement et différents autres facteurs (insectes, variation d'humidité, altérations gazeuses.). L'endommagement du produit lors de séchage (apparitions des fissurations, craquelures, déformations indésirables....) a été supposé conditionné par la surpression du mélange gazeux air-vapeur au sein de l'échantillon.

VI.2.Présentation du modèle

VI.2.1.Principales hypothèses simplificatrices

Pour simplifier la résolution numérique du modèle, les hypothèses générales suivantes ont été retenues :

- Le produit est un milieu homogène continu équivalent à l'échelle macroscopique ;
- Le transfert de la phase gaz par gravité est négligé ;
- L'air et la vapeur d'eau sont des gaz parfaits ;
- L'advection de la chaleur avec l'air et la vapeur est négligée ;
- La capacité thermique de l'air et de la vapeur sont négligées.

VI.2.2.Equation de conservation de masse pour chaque constituant

Les équations de transfert de masse et de chaleur en cours de séchage peuvent être écrites pour chaque constituant dans chaque phase de la façon suivante (**Perré et Degiovanni, 1990 ; Defo 1999 ; Ouelhazi et al., 1992 ; Perré et Turner 1999 ; Siau, 1984**):

- Equation de conservation de l'air de sec

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho_a}) + \nabla \cdot (\overline{\rho_a^g \mathbf{V}_a}) = 0 \quad (\text{VI.1})$$

- Equation de conservation de la vapeur d'eau

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho_v}) + \nabla \cdot (\overline{\rho_v^g \mathbf{V}_v}) = m + m_b \quad (\text{VI.2})$$

- Equation de conservation de l'eau liquide

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho_l}) + \nabla \cdot (\overline{\rho_l^l \mathbf{V}_l}) = -m \quad (\text{VI.3})$$

- Equation de conservation de l'eau liée

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho_b}) + \nabla \cdot (\overline{\rho_b \mathbf{V}_b}) = -m_b \quad (\text{VI.4})$$

- Equation de conservation de la matrice solide

$$\frac{\partial \overline{\rho_s}}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho_s \mathbf{V}_s}) = 0 \quad (\text{VI.5})$$

VI.2.3. Expressions de flux

VI.2.3.1. Phase gaz (air + vapeur d'eau)

Transfert par perméation (loi de Darcy) :

$$n_g = n_v + n_a = -\frac{K_g^{eq}}{\nu_g} \text{grad} P_g \quad (\text{VI.6})$$

K_g^{eq} : perméabilité équivalente du produit à la phase gaz

ν_g : viscosité cinématique du gaz

P_g : pression totale de la phase gaz

VI.2.3.2. Vapeur d'eau

Transfert par diffusion (loi de Fick pour un gaz binaire) et advection (entraînement par la phase gaz) :

$$n_v = \omega_v^g n_g - \rho_g D_v^{eq} \text{grad} \omega_v^g \quad (\text{VI.7})$$

ω_v^g : fraction massique de la vapeur dans le phase gaz

ρ_g : masse volumique de la phase gaz

D_v^{eq} : diffusivité hydrique équivalente en phase vapeur du produit.

En remplaçant ρ_g et ω_v^g par leurs expressions:

$$\rho_g = \frac{m_g}{V_g} = \frac{m_v + m_a}{V_g} = c_v^g + c_a^g = \frac{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)}{RT} \quad (\text{VI.8})$$

$$\omega_v^g = \frac{m_v}{m_g} = \frac{c_v^g}{\rho_g} = \frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \quad (\text{VI.9})$$

$$n_v = \omega_v^g n_g - \rho_g D_v^{eq} \text{grad} \omega_v^g = \frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} n_g - \frac{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)}{RT} D_v^{eq} \text{grad} \frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \quad (\text{VI.10})$$

M_v : masse molaire de la vapeur

M_a : masse molaire de l'air

R : constante des gaz parfait

P_v : pression de vapeur

En substituant n_g par son expression (VI. 6), l'équation (VI.10) s'écrit :

$$n_v = - \frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{eq}}{v_g} \text{grad} P_g - \frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \left\{ \text{grad} P_v - \frac{P_v [(M_v - M_a) \text{grad} P_v + M_a \text{grad} P_g]}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right\} \quad (\text{VI.11})$$

or : $P_v = P_{\text{vsat}} a_e(X, T)$

P_{vsat} : pression de saturation de vapeur d'eau

a_e : activité de l'eau

Elle est reliée en général à l'enthalpie différentielle de désorption de l'eau (Δh_{des}) par la loi de Clapeyron :

$$\Delta h_{\text{des}} = - \frac{R}{M_v} \left[\frac{\partial \ln a_e}{\partial (1/T)} \right]_X \quad (\text{VI.12})$$

$$d'où : \text{grad} P_v = \frac{\partial P_v}{\partial X} \text{grad} X + \frac{\partial P_v}{\partial T} \text{grad} T$$

Ainsi, après réarrangement, la densité de flux de vapeur s'écrit :

$$\begin{aligned}
n_v = & \left[-\frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{eq}}{v_g} + \frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \frac{P_v M_a}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right] \text{grad} P_g + \\
& \left[-\frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial X} \right] \text{grad} X + \\
& \left[-\frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial T} \right] \text{grad} T
\end{aligned} \tag{VI.13}$$

VI.2.3.3. Air

Transfert par diffusion (loi de **Fick** pour un gaz binaire) et advection (entraînement par la phase gaz):

$$n_a = \omega_a^g n_g - \rho_g D_v^{eq} \text{grad} \omega_a^g = \omega_a^g n_g + \rho_g D_v^{eq} \text{grad} \omega_a^g \tag{VI.14}$$

En utilisant les relations (ρ_g) , (w_g) , $\omega_a^g = \frac{m_a}{m_g} = \frac{c_a^g}{\rho_g} = \frac{M_a (P_g - P_v)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)}$ et (n_g) , l'équation

(VI.14), devient :

$$\begin{aligned}
n_a = & -\frac{M_a (P_g - P_v)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{eq}}{v_g} \text{grad} P_g + \\
& \frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \left\{ \text{grad} P_v - \frac{P_v [(M_v - M_a) \text{grad} P_v + M_a \text{grad} P_g]}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right\}
\end{aligned} \tag{VI.15}$$

En remplaçant $\text{grad} P_v$ par son expression, et après réarrangement, on aura :

$$\begin{aligned}
n_a = & \left[-\frac{M_a (P_g - P_v)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{eq}}{v_g} - \frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \frac{P_v M_a}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right] \text{grad} P_g + \\
& \left[\frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial X} \right] \text{grad} X + \\
& \left[\frac{M_v D_v^{eq}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial T} \right] \text{grad} T
\end{aligned} \tag{VI.16}$$

VI.2.3.4. Phase liquide (eau liquide)

Transfert par perméation (loi de Darcy) :

$$n_1 = -\frac{K_1^{\text{eq}}}{\nu_1} \text{grad}P_1 = -\frac{K_1^{\text{eq}}}{\nu_1} \text{grad}(P_g - P_c) \quad (\text{VI.17})$$

K_1^{eq} : perméabilité équivalente du produit à la phase liquide

ν_1 : viscosité cinématique du liquide

P_c : pression capillaire

or $P_c = P_c(X, T)$, elle est donnée en général par la loi de Laplace :

$$P_c = -\frac{2\sigma(T)}{r^{\text{eq}}(X, T)}$$

σ : tension superficielle de l'eau liquide

r^{eq} : rayon équivalent des pores

$$\text{d'où : } \text{grad}P_c = \frac{\partial P_c}{\partial X} \text{grad}X + \frac{\partial P_c}{\partial T} \text{grad}T \quad (\text{VI.18})$$

$$\text{Ainsi : } n_1 = -\frac{K_1^{\text{eq}}}{\nu_1} \text{grad}P_g + \frac{K_1^{\text{eq}}}{\nu_1} \frac{\partial P_c}{\partial X} \text{grad}X + \frac{K_1^{\text{eq}}}{\nu_1} \frac{\partial P_c}{\partial T} \text{grad}T \quad (\text{VI.19})$$

VI.2.4. Chaleur

Transfert par conduction (loi de Fourier) et advection (entraînement par les phases fluides)

$$q = -\lambda^{\text{eq}} \text{grad}T + n_a h_a + n_v h_v + n_l h_l \quad (\text{VI.20})$$

λ^{eq} : conductivité thermique équivalente du produit

h_i : enthalpie massique de la composante i

VI.2.5. Equations de bilan

VI.2.5.1. Air

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\text{div} n_a \quad (\text{VI.21})$$

$$\text{or : } c_a = \frac{m_a}{V_t} = \phi_g \frac{m_a}{V_g} = (\phi_0 - \phi_l) c_a^g = (\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_e}) \frac{M_a (P_g - P_v)}{RT}$$

ϕ_0 : Porosité totale (à l'état sec)

ϕ_g : Fraction volumique de la phase gaz

ϕ_l : Fraction volumique de la phase liquide et donc :

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{\partial c_a}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial c_a}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial c_a}{\partial P_g} \frac{\partial P_g}{\partial t} \quad (\text{VI.22})$$

avec :

$$\frac{\partial c_a}{\partial X} = -\frac{M_a}{RT} \left[\frac{\partial P_v}{\partial X} (\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_1}) + \frac{\rho_0}{\rho_1} (P_g - P_v) \right] \quad (\text{VI.23})$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial T} = -(\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_1}) \frac{M_a}{R} \left[\frac{T \frac{\partial P_v}{\partial T} + P_g - P_v}{T^2} \right] \quad (\text{VI.24})$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial P_g} = (\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_1}) \frac{M_a}{RT} \quad (\text{VI.25})$$

VI.2.5.2. Vapeur d'eau

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = 0 = -\text{div} n_v + \dot{m}_{\text{vap}} \quad (\text{VI.26})$$

VI.2.5.3. Eau liquide

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = -\text{div} n_l - \dot{m}_{\text{vap}} \quad (\text{VI.27})$$

VI.2.4.4.Eau totale (liquide + vapeur)

L'addition des relations (VI.26) et (VI.27) conduit à l'équation globale pour l'eau :

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_l + c_v) = \rho_0 \frac{\partial X}{\partial t} = -\text{div}(n_l + n_v) \quad (\text{VI.28})$$

VI.2.5.5.Chaleur

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_a h_a + c_v h_v + c_l h_l) = -\text{div}q$$

(VI.29) En insérant (VI.20) dans (VI.29) et après introduction des chaleurs massiques et utilisation des équations de conservation de la masse (VI.21), (VI.26) et (VI.27), il vient :

$$\rho_0 C_p^{\text{eq}} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda^{\text{eq}} \text{grad}T) - (n_a C_{pa} + n_v C_{pv} + n_l C_{pl}) \text{grad}T - \Delta h_{\text{tot}} \dot{m}_{\text{vap}} \quad (\text{VI.30})$$

C_p^{eq} : capacité thermique massique équivalent

C_{pi} : capacité thermique massique de la composante i

Δh_{tot} : Enthalpie totale d'élimination d'eau

En négligeant l'advection de la chaleur par l'air et la vapeur d'eau, on obtient :

$$\rho_0 C_p^{\text{eq}} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda^{\text{eq}} \text{grad}T) - n_l C_{pl} \text{grad}T - \Delta h_{\text{tot}} \dot{m}_{\text{vap}} \quad (\text{VI.31})$$

$$C_p^{\text{eq}} = C_{ps} + X C_{pl} \quad (\text{VI.32})$$

VI.2.6.Récapitulation du système d'équations à résoudre

Pour déterminer les quatre variables choisies T, X, \dot{m}_{vap} , P_g , quatre équations de bilan sont nécessaires. Parmi les équations présentées au paragraphe précédent, les trois suivantes ont été retenues :

$$\text{Bilan de chaleur : } \rho_0 C_p^{\text{eq}} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda^{\text{eq}} \text{grad}T) - n_l C_{pl} \text{grad}T - \Delta h_{\text{tot}} \dot{m}_{\text{vap}} \quad (\text{VI.33})$$

$$\text{Bilan total sur l'eau : } \rho_0 \frac{\partial X}{\partial t} = -\text{div}(n_1 + n_v) \quad (\text{VI.34})$$

$$\text{Bilan sur l'air : } \frac{\partial c_a}{\partial t} = -\text{div}n_a \quad (\text{VI.35})$$

$$\text{Bilan sur la vapeur d'eau : } \dot{m}_{\text{vap}} = \text{div}n_v \quad (\text{VI.36})$$

\dot{m}_{vap} : quantité d'eau évaporée par unité de volume et de temps

VI.2.7. Ecriture matricielle complète du système d'équations

Afin d'implémenter facilement ce système d'équations dans un solveur numérique, une écriture de type matriciel a été adoptée. Ainsi, après réarrangement, en remplaçant n_1 , n_v , n_a , $\frac{\partial c_a}{\partial t}$ par leurs expressions respectives (VI.16), (VI.19), (VI.21) et (VI.22), en posant $\frac{\partial Z}{\partial t} = \dot{m}_{\text{vap}}$, les équations (VI.33), (VI.31), (VI.30) et (VI.34) peuvent se mettre sous la forme générale suivante :

$$[M] \begin{bmatrix} \partial T / \partial t \\ \partial X / \partial t \\ \partial P_g / \partial t \\ \partial Z / \partial t \end{bmatrix} = \text{div} \left\{ [K] \begin{bmatrix} \text{grad}T \\ \text{grad}X \\ \text{grad}P_g \end{bmatrix} \right\} + [S] \quad (\text{VI.37})$$

où $[M]$ est une matrice des 'capacités' (de dimension 5x5), $[K]$ est une matrice des 'conductances' (de dimension 5x4) et $[S]$ est une matrice des 'termes source' (matrice colonne de taille 5x1). L'équation matricielle (VI.37) peut être réécrite en faisant apparaître explicitement les composants des matrices :

$$m_{11} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k_{11} \text{grad}T) + s_1 \quad (\text{VI.38})$$

$$m_{22} \frac{\partial X}{\partial t} = \text{div}(k_{21} \text{grad}T + k_{22} \text{grad}X + k_{23} \text{grad}P_g) \quad (\text{VI.39})$$

$$m_{31} \frac{\partial T}{\partial t} + m_{32} \frac{\partial X}{\partial t} + m_{33} \frac{\partial P_g}{\partial t} = \text{div}(k_{31} \text{grad}T + k_{32} \text{grad}X + k_{33} \text{grad}P_g) \quad (\text{VI.40})$$

$$m_{44} \frac{\partial Z}{\partial t} = \text{div}(k_{41} \text{grad}T + k_{42} \text{grad}X + k_{43} \text{grad}P_g) \quad (\text{VI.41})$$

$$m_{55} \frac{\partial Y}{\partial t} = \text{div}(k_{51} \text{grad}T + k_{52} \text{grad}X + k_{53} \text{grad}P_g) \quad (\text{VI.42})$$

avec :

$$m_{11} = \rho_0 C_p^{\text{eq}}, \quad m_{22} = \rho_0$$

$$m_{31} = -\left(\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_{\text{el}}}\right) \frac{M_a}{R} \left[\frac{T \frac{\partial P_v}{\partial T} + P_g - P_v}{T^2} \right]$$

$$m_{32} = -\frac{M_a}{RT} \left[\frac{\partial P_v}{\partial X} \left(\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_{\text{el}}}\right) + \frac{\rho_0}{\rho_{\text{el}}} (P_g - P_v) \right]$$

$$m_{33} = \left(\phi_0 - X \frac{\rho_0}{\rho_{\text{el}}}\right) \frac{M_a}{RT}$$

$$m_{34} = -\frac{\rho_0}{\rho_{\text{sil}}} \frac{M_a (P_g - P_v)}{RT}$$

$$m_{44} = 1, \quad m_{55} = \rho_0, \quad k_{11} = \lambda^{\text{eq}}$$

$$k_{21} = \frac{M_v P_v}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial T} - \frac{K_l^{\text{eq}}}{v_l} \frac{\partial P_c}{\partial T}$$

$$k_{22} = \frac{M_v P_v}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial X} - \frac{K_l^{\text{eq}}}{v_l} \frac{\partial P_c}{\partial X}$$

$$k_{23} = \frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{\text{eq}}}{v_g} - \frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \frac{P_v M_a}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} + \frac{K_l^{\text{eq}}}{v_l}$$

$$k_{31} = -\frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial T}$$

$$k_{32} = -\frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial X}$$

$$k_{33} = \frac{M_a (P_g - P_v)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{\text{eq}}}{v_g} + \frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \frac{P_v M_a}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)}$$

$$k_{41} = -\frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial T}$$

$$k_{42} = -\frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \left(1 - \frac{P_v (M_v - M_a)}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \right) \frac{\partial P_v}{\partial X}$$

$$k_{43} = -\frac{M_v P_v}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)} \frac{K_g^{\text{eq}}}{v_g} + \frac{M_v D_v^{\text{eq}}}{RT} \frac{P_v M_a}{M_v P_v + M_a (P_g - P_v)}$$

$$k_{51} = -\frac{K_l^{\text{eq}}}{v_l} \frac{\partial P_c}{\partial T}$$

$$k_{52} = -\frac{K_l^{\text{eq}}}{v_l} \frac{\partial P_c}{\partial X}$$

$$k_{51} = \frac{K_l^{\text{eq}}}{v_l}$$

$$s_1 = n_1 C_{pl} \text{grad}T - \Delta h_{\text{tot}} \dot{m}_{\text{vap}}$$

VI.2.8. Conditions initiales et aux limites

Le système d'équations du paragraphe VI.4 doit être complété, pour être solvable, par les conditions initiales et les conditions aux limites. Sur la face ouverte à l'air de la veine (perméable), les conditions aux limites (équations de transfert à l'interface produit/air ambiant) s'écrivent :

Transfert d'eau :

$$(n_1 + n_v)|_{\text{surf}} = k \frac{P_{\text{atm}} M_v}{RT_a} \ln \left(\frac{P_{\text{atm}} - P_{\text{va}}}{P_{\text{atm}} - P_{\text{vsurf}}} \right) \quad (\text{VI.43})$$

P_{atm} : pression atmosphérique

Transfert de chaleur :

$$\lambda^{\text{eq}} \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\text{surf}} + \Delta h_{\text{vap}} n_1 \Big|_{\text{surf}} = h(T_a - T_{\text{surf}}) \quad (\text{VI.44})$$

Transfert de la phase gaz : $P_{\text{gsurf}} = P_{\text{atm}}$

Les conditions initiales (les valeurs des variables au temps 0) s'écrivent :

$T = T_0 ; X = X_0 ; P_g = P_{\text{atm}}$

VI.3.Résultats et discussion

VI.3.1. Validation par rapport aux expériences de séchage

Les évolutions expérimentales et simulées de la teneur en eau moyenne et de la température au centre du produit, en fonction du temps sont présentées sur **la figure VI.1**. D'après les résultats présentés, l'accord est raisonnable entre les courbes expérimentales et simulées. La différence relative maximale entre le temps de séchage expérimental et simulé ne dépasse pas 10% pour l'ensemble des conditions de séchage, ce qui est satisfaisant (**Youssef-Ali et al., 2001 ; Perré et al.,2004**). Les écarts constatés peuvent être attribués en partie au cumul des imperfections dû au banc d'essais et aux approximations numériques lors de l'implémentation du modèle.

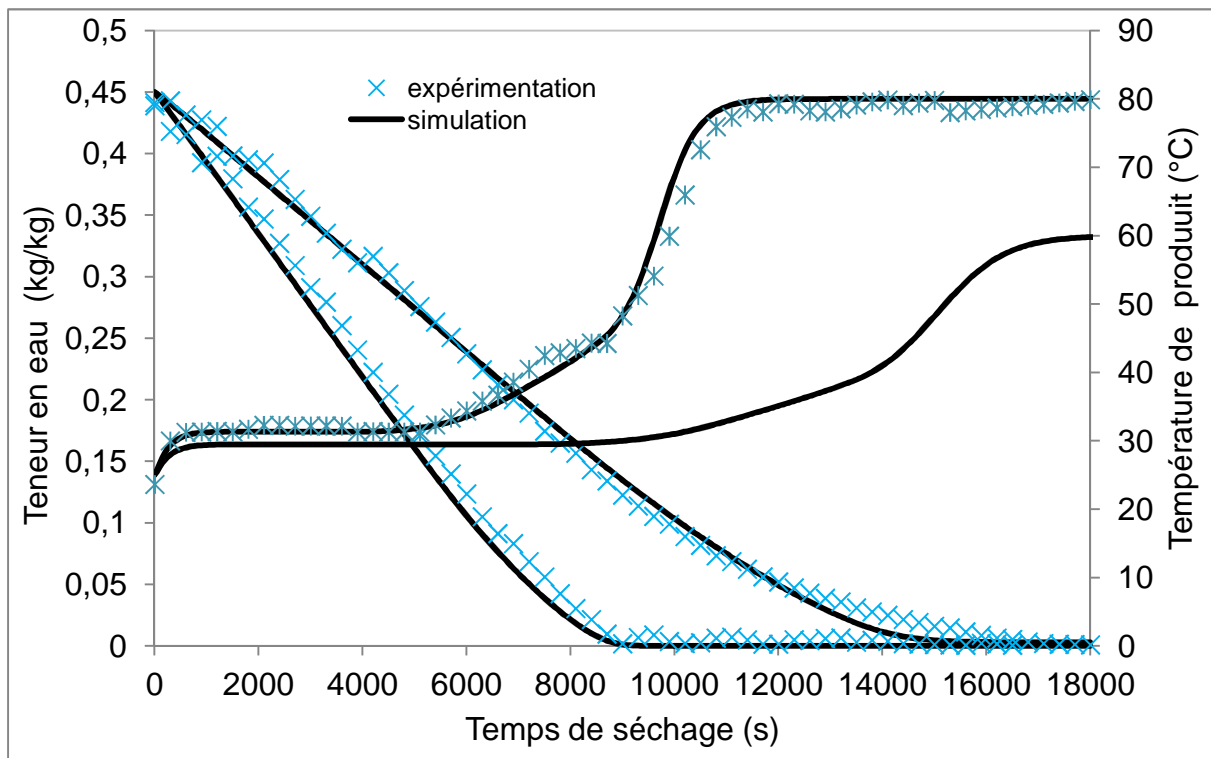


Figure VI. 1: Evolution temporelle de la teneur en eau moyenne et de la température au centre de l'échantillon

VI.3.2. Simulation de la température et de la teneur en eau

La modélisation numérique nous permet d'obtenir la distribution spatiotemporelle de chaque variable d'état (température, teneur en eau et pression interne de la phase gazeuse) dans l'échantillon. Ces profils sont très intéressants pour mieux comprendre les phénomènes physiques qui se produisent dans le produit d'étude (composite argilo-cellulosique) en cours de séchage et d'évaluer en particulier son comportement mécanique en cours du procédé. Dans cette étude nous n'avons pas cherché à résoudre le problème mécanique complet. Le comportement mécanique sera simplement conditionné par la pression interne de la phase gazeuse (air + vapeur d'eau), qui est grossièrement proportionnelle à la contrainte.

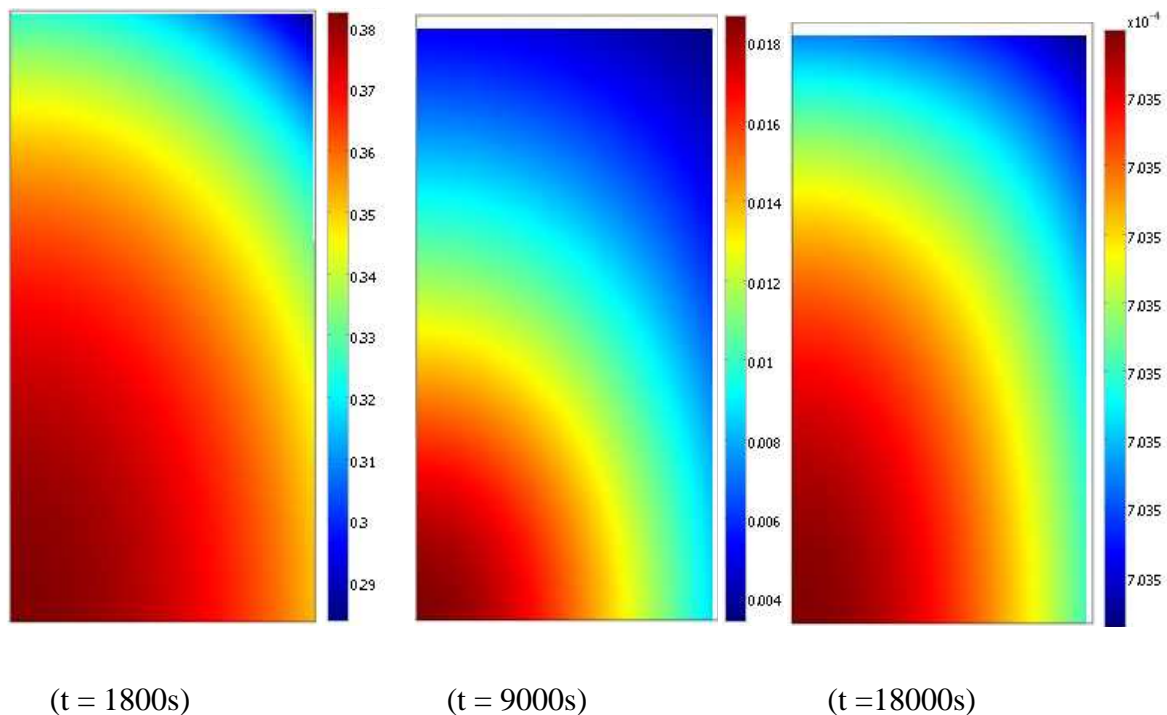


Figure.VI.2. Distribution de la teneur en eau à $t = 1800s$, $t = 9000s$ et $t = 18000s$

La distribution de la teneur en eau et de la température dans l'échantillon à 1800s, 9000s et 18000s de séchage sont présentés respectivement, sur les **figures VI.2 et VI.3**. On remarque la présence d'un gradient de teneur en eau interne important et que ce gradient diminue vers la fin de séchage. Contrairement à l'humidité interne la température est pratiquement homogène en raison de la taille très faible de l'échantillon. Les tendances de la température et de la teneur en eau sont proches à celles trouvées dans le chapitre précédent avec un modèle biphasique appliqué à un échantillon d'un mélange d'argile. Il faut signaler que le phénomène d'évaporation interne en cours de séchage va intensifier la phase gazeuse dans le

produit et engendre ainsi une surpression interne qui peut endommager le produit par fissuration.

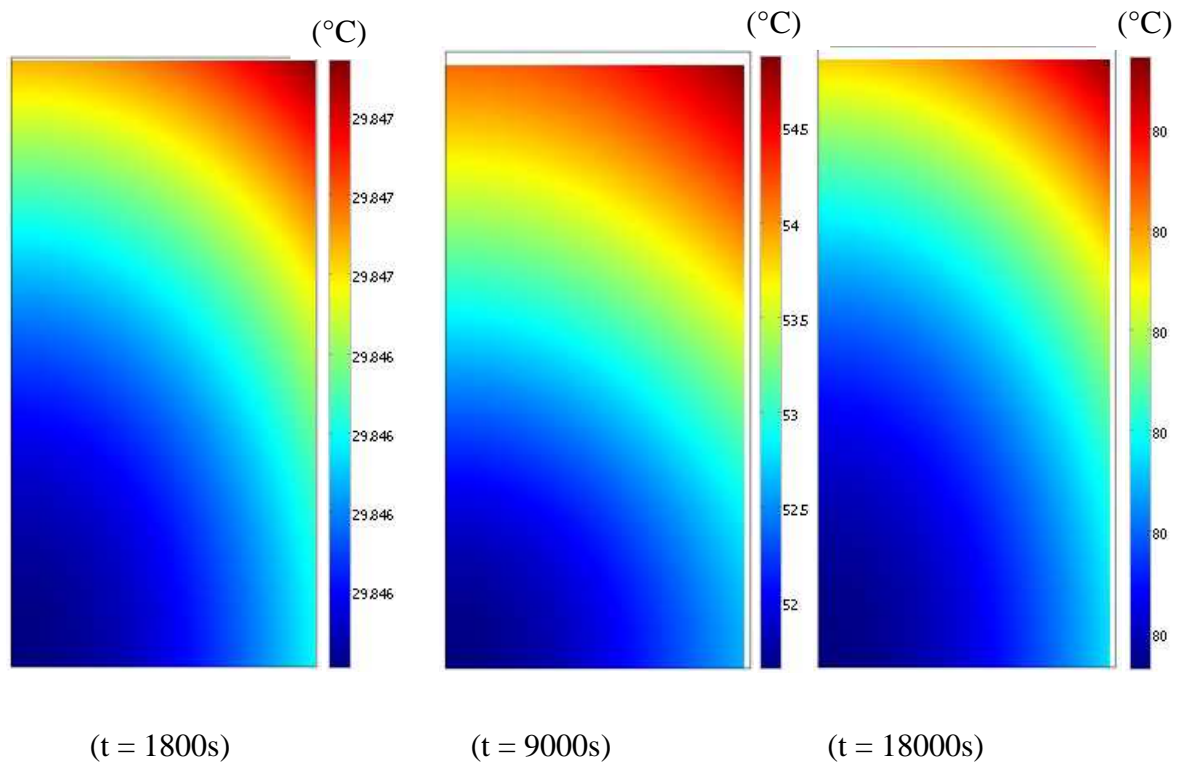


Figure.VI.3. Distribution de la température de l'échantillon à $t = 1800s$, $t = 9000s$ et $t = 18000s$

VI.3.3. Simulation de la pression totale de la phase gazeuse

Les distributions spatiotemporelle de la pression interne de la phase gazeuse dans l'échantillon à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $T=80^{\circ}\text{C}$ est présentée respectivement sur **les figures VI. 4 et VI.5**. On remarque que le gradient de pression est relativement important par rapport aux gradients d'humidité et de température. Ce qui montre que le transfert d'eau (vapeur et liquide) par perméation (filtration) domine le transfert par diffusion sous gradient de concentration. La **figure VI.4** montre que la pression augmente en fonction du temps sous l'effet de vaporisation interne de l'eau. Cet effet est justifié par la tendance relativement linéaire des courbes des pertes d'eau (**figure VI.1**) au début de séchage. Après un maximum, la pression diminue du fait que l'eau libre se fait rare et arrive difficilement à la surface de l'échantillon et la perméabilité à la phase gazeuse augmente. En supposant que l'apparition des fissures dans le produit est conditionnée par la surpression du mélange gazeux air/vapeur au sein de l'échantillon, l'état mécanique du produit peut être ainsi évalué à l'aide des courbes de pression.

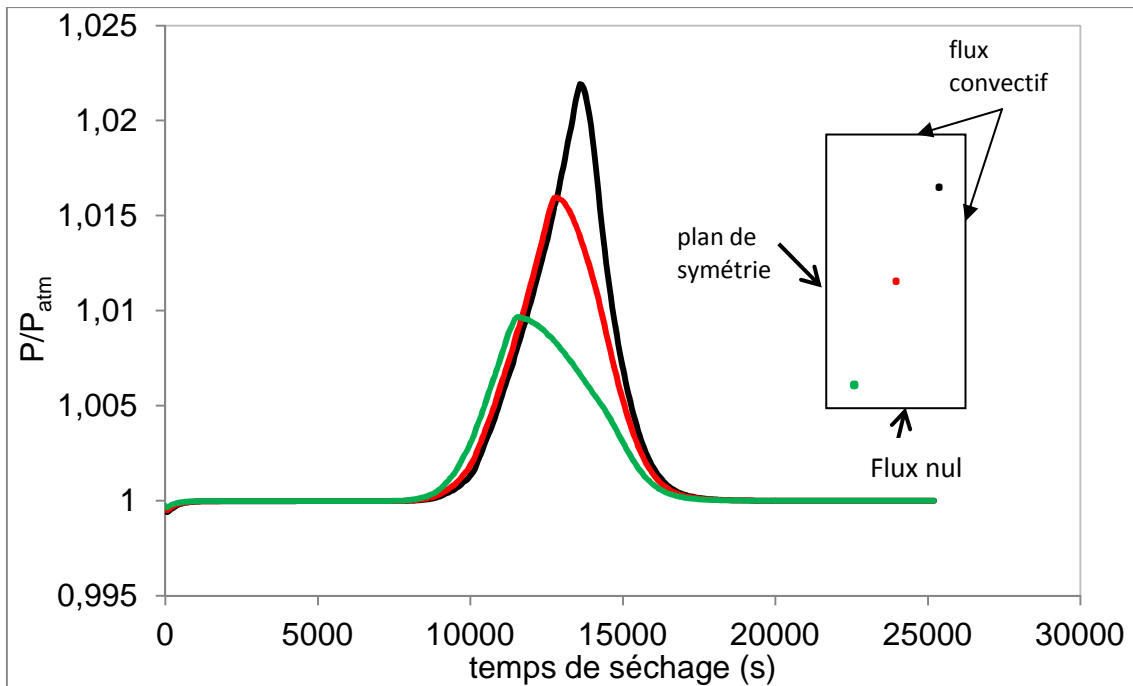


Figure VI.4: Evolutions temporelles de la pression interne dans l'échantillon à T=60°C

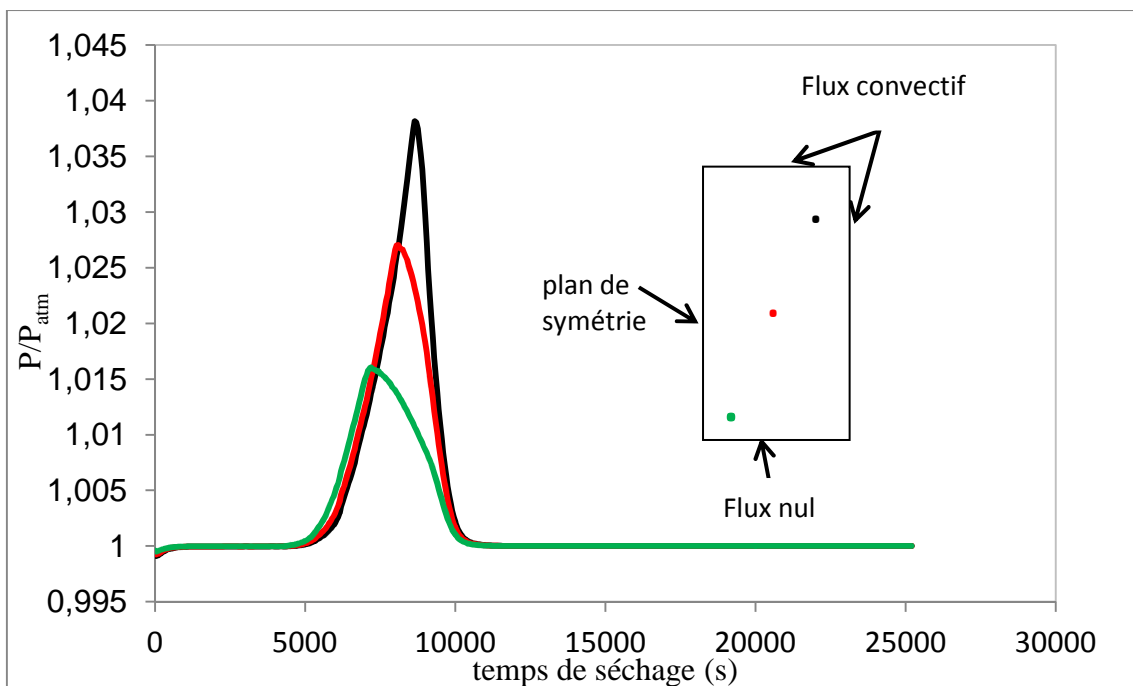


Figure IV.5: Evolutions temporelles de la pression interne dans l'échantillon à T=80°C

D'après nos simulations, le maximum de pression est atteint au cœur de l'échantillon. La contrainte mécanique (induite par une augmentation de la pression dans les pores) la plus forte est située ainsi dans le cœur de l'échantillon est signifie que le risque de fissuration affecte uniquement cette zone. De plus, le niveau de pression atteint son maximum au début de séchage, le phénomène de fissuration, s'elle existe, se produit probablement au début du

procédé. Comparativement aux résultats du chapitre précédent, pour les mêmes conditions de séchage appliquées, l'échantillon est endommagé avant le composite argilo-cellulosique.

D'après la **figure VI.6**, on remarque que le niveau de pression dépend fortement de la température de séchage. En effet, plus la température de séchage est élevée, plus l'intensité de pression est importante, traduisant une contrainte plus importante et ainsi un risque d'endommagement important.

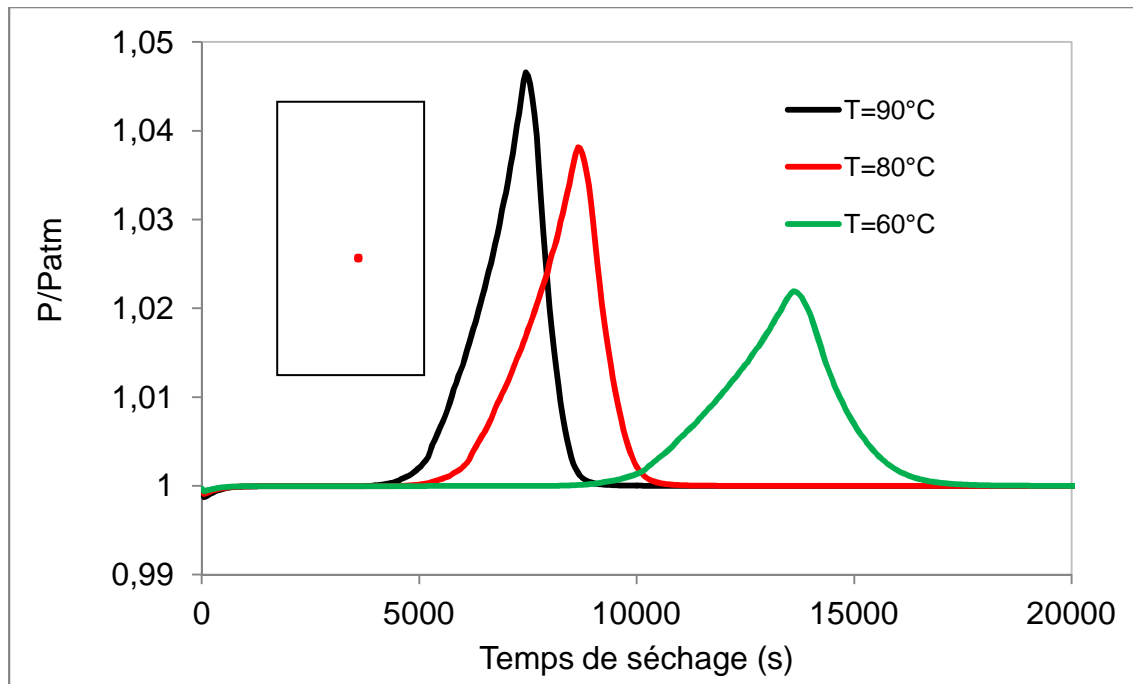


Figure IV.6: Evolutions temporelles de la pression interne dans l'échantillon à différentes températures

VI.4. Conclusion

Un modèle interne de séchage, basé sur les équations de transfert de matière et de chaleur et les équations d'équilibre thermodynamique et mécaniques des fluides a été proposé. Ce modèle est adapté au séchage convectif des milieux capillaro-poreux non saturé et déformable. L'effet de la pression interne sur les transferts de matière par filtration est bien explicité. Une écriture matricielle a été proposée, afin de faciliter l'implémentation numérique des équations constitutives du modèle. Les coefficients des matrices sont fonction des propriétés du produit (conductivité, porosité, diffusivité,..) qui sont fonction des variables d'état. Le modèle est appliqué à un composite argilo-cellulosique commercial (un mélange argileux avec fibres végétales) soumis à un procédé de séchage convectif basse et moyenne température (inférieure à la température d'ébullition de l'eau). Ce composé innovant est

utilisé pour le développement de coffrets de conservation d'objets du patrimoine pour les préserver du feu essentiellement et différents autres facteurs (insectes, variation d'humidité, altérations gazeuses). L'endommagement du produit lors de séchage (apparitions des fissurations, craquelures, déformations indésirables....) a été supposé conditionné par la surpression du mélange gazeux air-vapeur au sein de l'échantillon.

V.5. Bibliographie

F. D. Incropera, D. P. Dewitt: Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley & Sons (Fourth Edition) (1996).

F. Siau, John :Transport process in wood, Spriger Verlag (1984).

L.Hassini, R. Peczalski, J. L. Gelet: Combined convective and microwave drying of agglomerated sand: Internal transfer modeling with the gas pressure effect. Drying technology, 31, (2013) pp 898-904.

M. Defo : Modélisation du séchage du bois sous vide par contact : L'approche du potentiel hydrique. Thèses de doctorat, Université Laval, Canada (1999).

N. Ouelhazi, G. Arnaud, J. P. Fohr.: A two dimensional study of wood plank drying; the effect of gaseous pressure below boiling point. Transport in Porous Media, 7, (1992) pp 39-61.

P. Perré, A. Degiovanni : Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes : séchage du bois à basse et à haute température, International Journal of Heat and Mass Transfer, 33, (11), (1990) pp 2463-2478.

P.Perré, J. Passard : A physical and mathematical model able to predict the stress field in wood over a wide range of drying conditions. Drying Technology, 22, (2004) pp 27- 44.

P.Perré, A. I. Turner : The use of macroscopic equations to simulate heat and mass transfer in porous media, in: I. Turner, A.S. Mujumdar (Eds.), Mathematical Modeling and Numerical Techniques in Drying Technology, Marcel Dekker, New York (1996) .

P.Salagnac, P.Glouannec, D. Lecharpentier : Numerical modeling of heat and mass transfer in porous medium during combined hot air, infrared and microwaves drying. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, (2004) pp 4479-4489.

T.Constant, C.Moyne, P. Perré : Drying with internal heat generation: Theoretical aspects and application to Microwave Heating. *AIChE Journal*, 42 (2), (1996) pp 359-368.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif principal, l'étude du comportement des matériaux minéraux de grande diffusion lors du séchage à travers l'expérimentation et modélisation numérique. L'objectif étant de réduire le coût énergétique de séchage et de contrôler la qualité du produit fini.

Le rapport se décompose en six chapitres qui ont permis d'établir aspects physico-chimiques, expérimentaux et modélisation de séchage de composés argileux:

✓ Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés à présenter quelques généralités sur les matériaux minéraux argileux à savoir leurs structures, leurs domaines d'applications, le but d'un renforcement par des fibres végétales naturelles. Nous avons aussi présenté la répartition de la matière argileuse en Tunisie. Ensuite une étude bibliographique a été réalisée pour illustrer les comportements de produits céramiques et argileux lors du séchage (une étape importante de la production industrielle).

✓ Un deuxième chapitre a été réservé à la caractérisation des matières premières de deux composés argileux tunisiens (AX et AR), d'un composé argileux (BC) et de deux composés innovants commercialisés par **BIBLIONTEK**. Les résultats des analyses chimiques, minéralogiques et microstructurale montrent que le composé argileux BC est constitué essentiellement de minéraux argileux la kaolinite et l'illite alors que celles de AX et AR contiennent de la kaolinite associée au quartz, à l'hématite, à la goethite et à la calcite. Les composés argileux MG et CA sont constitués d'un mélange phyllosilicates TO (kaolinite et halloysite) et TOT (illite, smectite et vermiculite) associés au quartz et à la goethite. En termes de morphologie, l'ensemble des composés caractérisés présentent une forte hétérogénéité avec des agrégats argileux plus au moins grossiers.

Les composés argileux BC, AX, AR et MG montrent différents comportements en température en relation avec leurs compositions minéralogiques notamment des phénomènes de déshydratation jusqu'au 200°C, de déshydroxylation et de décarbonatation à hautes températures. Le composé argileux CA présente un phénomène exothermique supplémentaire de fort amplitude et centré à 350°C, qui est en accord avec la dégradation en température des fibres végétales qu'il comporte.

✓ Le troisième chapitre a été dédié à l'étude du comportement hydro-thermo-mécanique des produits argileux utilisés. En effet, les masses volumiques apparentes de ces produits argileux en fonction de leurs états d'hydratation présentent des allures similaires : la masse volumique augmente au début du séchage, passe par un maximum qui correspond à la fin du retrait et elle diminue par la suite.

Les isothermes de désorption des différents produits étudiés ont été déterminées par une méthode classique et fiable dans une large gamme d'humidité. Les réseaux obtenus présentent des courbes sigmoïdes sur lesquelles trois zones de liaison de l'eau. Ces isothermes sont donc de types II selon la classification BET. Les valeurs de chaleur isostérique nette de désorption des BC, AR et AX en fonction de la teneur en humidité ont été obtenues en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron, il apparaît que la chaleur isostérique nette de désorption augmente progressivement avec la diminution de la teneur en eau pour les trois produits. Les résultats de la chaleur isostérique nette de désorption des composés MG et CA montrent que l'ajout des fibres végétales au composé MG montre une diminution de la chaleur nécessaire pour évaporer l'eau dans la région hygroscopique, de 95 (kJ/mol) à 65 (kJ/mol). D'où une amélioration de près de 31% sur l'énergie nécessaire pour le séchage.

Les capacités calorifiques massiques des produits étudiés ont été déterminées expérimentalement à l'aide d'un calorimètre C80 de type différentiel. Les résultats des capacités calorifiques montrent qu'elles sont des fonctions croissantes de la température. Le composé argileux AR possède la valeur la plus élevée de capacité calorifique. L'ajout des fibres végétales au composé MG a augmenté sa capacité calorifique, ces résultats confirment bien que le composite argilo-cellulosique résiste plus à la température que le mélange argileux et vérifie bien son utilisation industrielle.

Les mesures des conductivités thermiques des différents produits, ont été faite par la méthode du Hot Disk et à différents taux d'humidité. Pour un même taux d'humidité le composé BC possède toujours la valeur la plus faible de la conductivité thermique. Le composé AR possède la plus forte conductivité thermique. Pour une même teneur en eau, la conductivité thermique du composite argilo-cellulosique est plus faible que celle du mélange argileux et même la valeur maximale atteinte ($1,18 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ pour une teneur en eau de 0,13) est relativement faible ce qui confirme le critère hydrophobes prédominant des fibres végétales , et ainsi son utilisation comme isolant thermique dans lequel on peut préserver les objets de patrimoine contre la variation de l'humidité et la température.

L'évaluation des modules d'élasticités des différents produits étudiés a été faite par échographie ultrasonore et à différents taux d'humidité. La variation du module de Young et du module de cisaillement en fonction de la teneur en eau du composite argilo-cellulosiques, est relativement faible ce qui montre l'ajout des fibres végétales au mélange argileux a diminué le retrait de ce dernier au cours de séchage. Les résultats montrent aussi que le composé AX est le plus rigide que le composé AR et le composé BC.

Des corrélations prédictives des propriétés hydro-thermiques essentielles en fonction de la teneur en eau moyenne du produit ont été déterminées pour les utilisées lors de la simulation numérique des transferts couplés de chaleur et de masse et du comportement mécanique au cours du séchage dans le chapitre cinq de cette thèse.

✓ Le cinquième chapitre a été consacré au développement d'un modèle interne de séchage, couplant les transferts de chaleur, les transferts de matière et la mécanique de structure implémentée numériquement à l'aide du solveur commercial 'Comsol Multiphysics'. Ce modèle permet de prédire l'évolution de l'état hydro-thermo-viscoélastique d'un produit déformable saturé en eau lors du séchage. Un échantillon long et de section carrée d'un mélange argileux (MG) a fait l'objet d'une application.

Une validation expérimentale de ce code a été effectuée sur la base des cinétiques de séchages réalisées au laboratoire. Partant de cette validation, les contraintes mécaniques qui se produisant dans l'échantillon supposé viscoélastique ont été simulées pour différentes conditions opératoires et interprétées en termes d'endommagement mécaniques du produit. La taille et la forme de l'échantillon ont été également prédites tout le long du procédé. Une comparaison des contraintes viscoélastiques et des contraintes élastiques a été établie par la simulation numérique.

✓ Le sixième chapitre est dédié au développement d'un modèle 2D, permettant de simuler les distributions de la teneur en eau, de la température et de la pression totale (air plus vapeur) de la phase gazeuse au sein d'un milieu capillaro-poreux humide déformable non saturé et hygroscopique en cours d'un séchage convectif. Le modèle est appliqué à un composite argilo-cellulosique commercial (un mélange argileux avec fibres végétales) soumis à un procédé de séchage convectif basse et moyenne température (inférieure à la température d'ébullition de l'eau). Ce composé innovant est utilisé pour le développement de coffrets de conservation d'objets du patrimoine pour les préserver du feu essentiellement et différents

autres facteurs (insectes, variation d'humidité, altérations gazeuses). L'endommagement du produit lors de séchage (apparitions des fissurations, craquelures, déformations indésirables....) a été supposé conditionné par la surpression du mélange gazeux air-vapeur au sein de l'échantillon.

ANNEXES

Annexes

ANNEXE 1 :



1.(a) : Mouilleur de la poudre naturelle (briquerie Médnine)



1.(b) : Arrière feu (refroidissement) (briquerie médnine)

ANNEXE 2 :

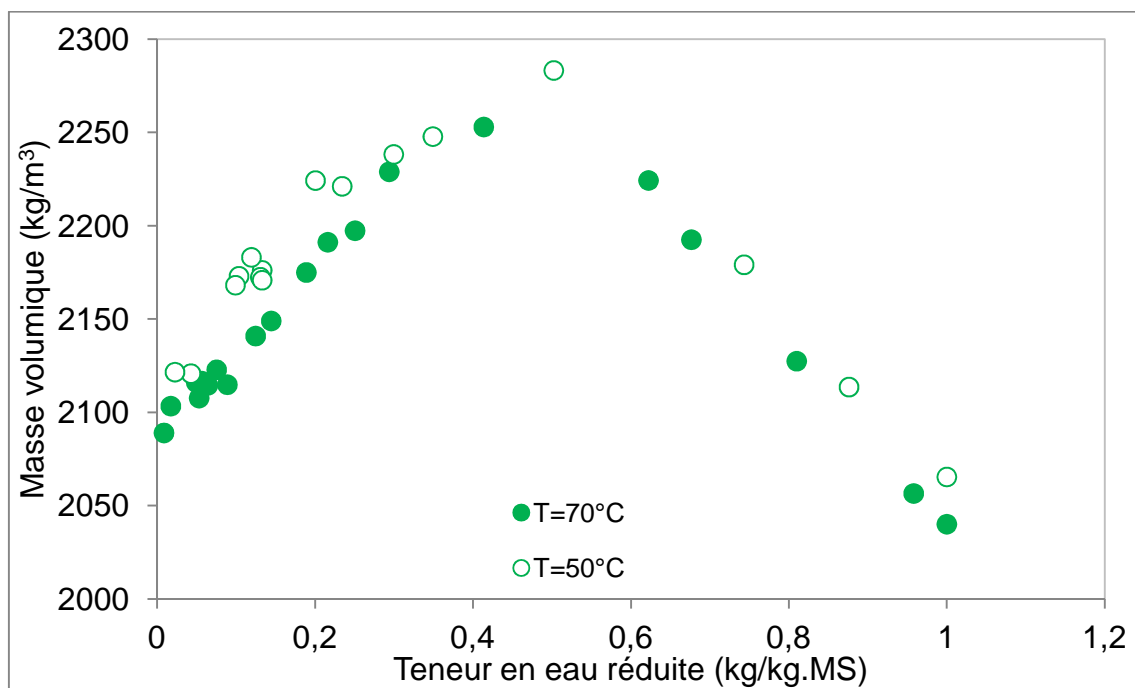


Figure III.15 : Influence de la température sur la masse volumique du composé AX

ANNEXE 3 :

Equation de transfert de matière (phase liquide)

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \operatorname{div} (c_1 \vec{u}_1) \quad (\text{VI.1})$$

$$c_1 \vec{u}_1 = - D \rho \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 \vec{u}_s \quad (\text{VI.2})$$

En intégrant (VI.3) dans (VI.2) et en utilisant les équations (VI.8), (VI.5) et (VI.1) on aura :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \operatorname{div} (-D \rho \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 \vec{u}_s)$$

$$\frac{\partial c_s X}{\partial t} = - \operatorname{div} (-D \rho \overrightarrow{\operatorname{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) \left(\frac{c_s}{c_s} \right) + c_s X \vec{u}_s)$$

$$\frac{\partial c_s X}{\partial t} = \operatorname{div} (D c_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X) - \operatorname{div} (c_s X \vec{u}_s)$$

$$\frac{\partial c_s X}{\partial t} = \operatorname{div} (D c_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X) - [X \operatorname{div} (c_s \vec{u}_s) + c_s \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X]$$

$$c_s \frac{\partial X}{\partial t} + X \frac{\partial c_s}{\partial t} = \operatorname{div} (D c_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X) - [X \operatorname{div} (\vec{u}_s c_s) + c_s \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X]$$

$$X \underbrace{\left(\frac{\partial c_s}{\partial t} + \operatorname{div} (c_s \vec{u}_s) \right)}_{=0} + c_s \frac{\partial X}{\partial t} = \operatorname{div} (D c_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X) - c_s \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X$$

En remplaçant C_s par son expression (VI.7), on obtient :

$$\frac{\rho_s}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial t} = \operatorname{div} \left(D \frac{\rho_s}{1+\beta X} \overrightarrow{\operatorname{grad}} X \right) - \frac{\rho_s}{1+\beta X} \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X$$

$$\frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial t} = \operatorname{div} \left(D \frac{1}{1+\beta X} \overrightarrow{\operatorname{grad}} X \right) - \frac{1}{1+\beta X} \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} X \quad (\text{VI.10})$$

Une projection sur le plan (x, y) conduit à la relation suivante :

$$\frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{1}{1+\beta X} \frac{\partial X}{\partial y} \right) - \frac{1}{1+\beta X} u_s^x \frac{\partial X}{\partial x} - \frac{1}{1+\beta X} u_s^y \frac{\partial X}{\partial y} \quad (\text{VI.14})$$

Equation de transfert de chaleur :

L'équation de conservation de l'énergie thermique s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_s C_{ps} + c_l C_{pl}) T = - \operatorname{div} (\vec{q}) \quad (\text{VI.11})$$

Avec :

$$\vec{q} = - \lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}}(T) + (c_l C_{pl} \vec{u}_l + c_s C_{ps} \vec{u}_s) T \quad (\text{VI.12})$$

En insérant l'équation (V.12) dans (V.11) et en combinant avec les équations de conservation de masse (V.1) et (V.2), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} [(c_s C_{ps} + c_l C_{pl}) T] = - \operatorname{div} [-\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T + (c_l C_{pl} \vec{u}_l + c_s C_{ps} \vec{u}_s) T]$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_s C_{ps} T) + \frac{\partial}{\partial t} (c_l C_{pl} T) = \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - \operatorname{div} (c_l C_{pl} \vec{u}_l T) - \operatorname{div} (c_s C_{ps} \vec{u}_s T)$$

$$c_s C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} + C_{ps} T \underbrace{\left[\frac{\partial c_s}{\partial t} + \operatorname{div}(c_s C_{ps}) \right]}_{=0} + c_l C_{pl} \frac{\partial T}{\partial t} + C_{pl} T \underbrace{\left[\frac{\partial c_l}{\partial t} + \operatorname{div}(c_l C_{pl}) \right]}_{=0} = \operatorname{div} (\lambda$$

$$\overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - c_l C_{pl} \vec{u}_l \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - c_s C_{ps} \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$$

$$(c_s C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + (c_l C_{pl}) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - c_l C_{pl} \vec{u}_l \overrightarrow{\operatorname{grad}} T - c_s C_{ps} \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$$

$$(c_s C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + (c_l C_{pl}) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - (c_l C_{pl} \vec{u}_l + c_s C_{ps} \vec{u}_s) \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$$

$$(c_s C_{ps} + c_l C_{pl}) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - c_s (C_{pl} X + C_{ps}) \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$$

$$c_s (X C_{pl} + C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - c_s (X C_{pl} + C_{ps}) \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$$

$$\frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{pl} X + C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) - \frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{ps} X + C_{ps}) \vec{u}_s \overrightarrow{\operatorname{grad}} T \quad (\text{VI.13})$$

Une projection sur le plan (x, y) donne

$$\frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{pl} X + C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) - \frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{ps} X + C_{ps}) u_s^x \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\rho_s}{1+\beta X} (C_{ps} X + C_{ps}) u_s^y \frac{\partial T}{\partial y}$$

ANNEXE 5 :

Densité de flux de liquide (V):

$$c_1 \vec{u}_1 = -\rho D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 \vec{u}^* \quad (\text{VI.3})$$

Avec

$$\vec{u}^* = \left(\frac{c_s \vec{u}_s + c_1 \vec{u}_1}{\rho} \right) \quad (\text{VI.4})$$

En insérant (VI.4) dans (VI.3) on obtient :

$$(a) \quad c_1 \vec{u}_1 = -\rho D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 \left(\frac{c_s \vec{u}_s + c_1 \vec{u}_1}{\rho} \right)$$

$$\rho c_1 \vec{u}_1 = -\rho^2 D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 (c_s \vec{u}_s + c_1 \vec{u}_1)$$

$$(c_s + c_1) c_1 \vec{u}_1 = -\rho^2 D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 c_s \vec{u}_s + c_1 c_1 \vec{u}_1$$

$$c_s (1+X) c_1 \vec{u}_1 = -\rho^2 D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 c_s \vec{u}_s + c_s X c_1 \vec{u}_1$$

$$c_s c_1 \vec{u}_1 = -\rho^2 D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 c_s \vec{u}_s$$

$$c_1 \vec{u}_1 = -\frac{1}{c_s} \rho^2 D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 \vec{u}_s$$

$$c_1 \vec{u}_1 = -\frac{c_s}{c_s} \frac{\rho^2}{c_s} D \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + c_1 \vec{u}_s$$

Avec

$$(b) = \frac{\rho^2}{c_s} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) = \frac{(\rho \overrightarrow{\text{grad}} c_1 - c_1 \overrightarrow{\text{grad}} \rho)}{\rho^2} * \frac{\rho^2}{c_s^2} c_s$$

$$\frac{\rho^2}{c_s} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) = \frac{(c_s + c_1) \overrightarrow{\text{grad}} c_1 - c_1 \overrightarrow{\text{grad}} c_s - c_1 \overrightarrow{\text{grad}} c_1}{c_s^2}$$

$$\frac{\rho^2}{c_s} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) = \frac{c_s \overrightarrow{\text{grad}} c_1 - c_1 \overrightarrow{\text{grad}} c_s}{c_s^2}$$

$$\frac{\rho^2}{c_s} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) = \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{c_s} \right)$$

En intégrant (b) dans (a) on obtient :

$$c_1 \vec{u}_1 = -D c_s \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{c_1}{c_s} \right) + c_1 \vec{u}_s$$

ANNEXE 6 : Flux liquide

$$n_l = \rho_l \bar{V}_l = \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \nabla P_c - \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \nabla P_g$$

$$n_l = \rho_l \bar{V}_l = \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial T} \right) \nabla T + \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial X} \right) \nabla X + \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial P_g} \right) \nabla P_g - \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \nabla P_g$$

$$n_l = \rho_l \bar{V}_l = \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial T} \right) \nabla T + \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial X} \right) \nabla X + \left(\frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial P_g} \right) - \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \right) \nabla P_g$$

$$n_l = \rho_l \bar{V}_l = D_l^T \nabla T + D_l^X \nabla X + D_l^P \nabla P_g$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_l^T = \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial T} \right) \\ D_l^X = \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial X} \right) \\ D_l^P = \left(\frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial P_g} \right) - \frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \right) \end{array} \right.$$

ANNEXE 7 : Flux vapeur

$$n_v = \overline{\rho_v^s} \overline{V_v} = \overline{\rho_v^s} \overline{V_g} - \overline{\rho_g^s} D_v^{eff} \nabla c$$

$$n_v = \overline{\rho_v^s} \overline{V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^s} k k_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g - \overline{\rho_g^s} D_v^{eff} \nabla c$$

$$n_v = \overline{\rho_v^s} \overline{V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^s} k k_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g - (\overline{\rho_a^s} + \overline{\rho_v^s}) D_v^{eff} \nabla c$$

$$n_v = \overline{\rho_v^s} \overline{V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^s} k k_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g - \overline{\rho_a^s} D_v^{eff} \nabla c - \overline{\rho_v^s} D_v^{eff} \nabla c$$

$$\text{Avec } c = \frac{\overline{\rho_v^s}}{\overline{\rho_v^s} + \overline{\rho_a^s}} = \frac{P_v M_v}{P_v M_v + (P_g - P_v) M_a}$$

$$n_v = \overline{\rho_v^s} \overline{V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^s} k k_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g - \overline{\rho_a^s} D_v^{eff} \nabla \left(\frac{\overline{\rho_v^s}}{\overline{\rho_v^s} + \overline{\rho_a^s}} \right) - \overline{\rho_v^s} D_v^{eff} \nabla \left(\frac{\overline{\rho_v^s}}{\overline{\rho_v^s} + \overline{\rho_a^s}} \right)$$

$$n_v = \overline{\rho_v^s} \overline{V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^s} k k_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g - \frac{P_a M_a}{RT} D_v^{eff} \nabla \left(\frac{P_v M_v}{P_v M_v + (P_g - P_v) M_a} \right) - \frac{P_v M_v}{RT} D_v^{eff} \nabla \left(\frac{P_v M_v}{P_v M_v + (P_g - P_v) M_a} \right)$$

avec

$$\nabla \left(\frac{P_v M_v}{P_v (M_v - M_a) + M_a P_g} \right) = \frac{[(P_v (M_v - M_a) + M_a P_g) M_v \nabla P_v] - [P_v M_v \cdot (M_a \nabla P_g + (M_v - M_a) \nabla P_v)]}{[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g]^2}$$

$$\nabla \left(\frac{P_v M_v}{P_v (M_v - M_a) + M_a P_g} \right) = \frac{P_v M_v (M_v - M_a) \nabla P_v + M_a M_v P_g \nabla P_v - M_v M_a P_v \nabla P_g - P_v M_v (M_v - M_a) \nabla P_v}{[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g]^2}$$

$$\nabla \left(\frac{P_v M_v}{P_v (M_v - M_a) + M_a P_g} \right) = \frac{M_a M_v \nabla P_v - M_v M_a \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g}{[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g]^2 / P_g}$$

$$\nabla \left(\frac{P_v M_v}{P_v (M_v - M_a) + M_a P_g} \right) = \frac{M_a M_v \nabla P_v}{[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g]^2 / P_g} - \frac{M_v M_a \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g}{[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g]^2 / P_g}$$

D'où

$$\begin{aligned}
n_v = \overline{\rho_v^g V_v} &= -\frac{\overline{\rho_v^g k k_{rg}}}{\mu_v} \nabla P_g - \frac{P_a M_a}{RT} D_v^{eff} \frac{M_a M_v \nabla P_v}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} + \\
&\frac{P_a M_a}{RT} D_v^{eff} \frac{M_v M_a \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} - \frac{P_v M_v}{RT} D_v^{eff} \frac{M_a M_v \nabla P_v}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} \\
&+ \frac{P_v M_v}{RT} D_v^{eff} \frac{M_v M_a \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g}
\end{aligned}$$

donc

$$n_v = \overline{\rho_v^g V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^g k k_{rl}}}{\mu_v} \nabla P_g + \left[\frac{P_a M_a + P_v M_v}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} \right] \frac{M_a M_v}{RT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g$$

$$- \left[\frac{P_a M_a + P_v M_v}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} \right] \frac{M_a M_v}{RT} D_v^{eff} \nabla P_c$$

$$n_v = \overline{\rho_v^g V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^g k k_{rg}}}{\mu_v} \nabla P_g + \left[\frac{P_a M_a + P_v M_v}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} \right] \frac{M_a M_v}{RT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g$$

$$- \left[\frac{P_a M_a + P_v M_v}{\left[P_v (M_v - M_a) + M_a P_g \right]^2 / P_g} \right] \frac{M_a M_v}{RT} D_v^{eff} \nabla P_c$$

$$n_v = \overline{\rho_v^g V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^g k k_{rg}}}{\mu_v} \nabla P_g + \left[\frac{P_a M_a + P_v M_v}{\left[P_v M_v + M_a P_a \right]^2 / P_g} \right] \frac{M_a M_v}{RT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g$$

$$- \left[\frac{P_a M_a + P_v M_v}{\left[P_v M_v + M_a P_a \right]^2 / P_g} \right] \frac{M_a M_v}{RT} D_v^{eff} \nabla P_c$$

On considère

$$M = \frac{\left[P_v M_v + M_a P_a \right]}{P_g}$$

Le flux de vapeur sera :

$$n_v = \overline{\rho_v^g V_v} = -\frac{\overline{\rho_v^g k k_{rg}}}{\mu_v} \nabla P_g + \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \nabla P_c$$

$$n_v = \overline{\rho_v^g V_v} = -\left(\frac{\overline{\rho_v^g k k_{rg}}}{\mu_v} - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \right) \nabla P_g - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial T} \nabla T - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial X} \nabla X \quad (11)$$

$$n_v = \overline{\rho_v^g V_v} = D_v^P \nabla P_g + D_v^T \nabla T + D_v^X \nabla X \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 D_V^P = -\left(\frac{\overline{\rho_V^s k k_{rg}}}{\mu_V} - \frac{M_a M_V}{MRT} D_V^{eff} \frac{P_V}{P_g}\right) \\
 D_V^T = -\frac{M_a M_V}{MRT} D_V^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial T} \\
 D_V^X = -\frac{M_a M_V}{MRT} D_V^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial X}
 \end{array} \right. \quad (13)$$

ANNEXE 8 : Flux d'air

$$n_a = \overline{\rho_a^g \overline{V_a}} = \overline{\rho_g^g \overline{V_g}} - \overline{\rho_v^g \overline{V_g}}$$

$$n_a = \overline{\rho_a^g \overline{V_a}} = -\overline{\rho_g^g} \frac{kk_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g + \overline{\rho_g^g} D_v^{eff} \nabla c$$

$$n_a = \overline{\rho_a^g \overline{V_a}} = -\overline{\rho_g^g} \frac{kk_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g + (\overline{\rho_a^g} + \overline{\rho_v^g}) D_v^{eff} \nabla c$$

Puis on remplace C par son expression et on suit la même démarche suivi dans le calcul de flux de vapeur .On obtient finalement :

$$n_a = \overline{\rho_a^g \overline{V_a}} = -\overline{\rho_g^g} \frac{kk_{rg}}{\mu_v} \nabla P_g - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \nabla P_g + \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \nabla P_c$$

$$n_a = \overline{\rho_a^g \overline{V_a}} = \left(-\frac{\overline{\rho_v^g} kk_{rg}}{\mu_v} - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \right) \nabla P_g + \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial T} \nabla T + \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial X} \nabla X \quad (14)$$

$$n_a = \overline{\rho_a^g \overline{V_a}} = D_a^P \nabla P_g + D_a^T \nabla T + D_a^X \nabla X \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_a^P = -\frac{\overline{\rho_v^g} kk_{rg}}{\mu_v} - \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{P_v}{P_g} \\ D_a^T = \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial T} \\ D_a^X = \frac{M_a M_v}{MRT} D_v^{eff} \frac{\partial P_c}{\partial X} \end{array} \right. \quad (16)$$

ANNEXE 9 : Les propriétés du mélange argileux (MG) et le composite argilo-cellulosique (CA) utilisés dans la modélisation

Tableau 9.1 : Les expressions des corrélations utilisés dans la modélisation

	Mélange argileux (MG)	Composite argilo-cellulosique (CA)																																
Masse volumique apparente	$1779,43 \exp \left(- \frac{(X-0,214)^2}{2*(0,495)^2} \right)$	-358.23 X+1684.9 (0.2<X<0.4) 924.89 X+1421.9 (0<X<0.2)																																
Conductivité thermique	$0,3197 \ln (X_{\text{éq}}) +1,9129$ (0<X _{éq} <0.15)	$0,3258 \ln (X_{\text{éq}}) +1,8439$ (0<X _{éq} <0.15)																																
Module d'Young	$2.603 \exp ((5.695 *10^{-3})/X_{\text{éq}})$ (0<X _{éq} <0.15)	$1.314 \exp ((4.345 *10^{-3})/X_{\text{éq}})$ (0<X _{éq} <0.15)																																
Module de cisaillement	$1.063 \exp ((4.345 *10^{-3})/X_{\text{éq}})$ (0<X _{éq} <0.15)	$0.503 \exp ((5.426 *10^{-3})/X_{\text{éq}})$ (0<X _{éq} <0.15)																																
Teneur en eau d'équilibre	GAB $X_{\text{éq}} = \frac{X_m \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$ <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>60</th> <th>70</th> <th>80</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>K</td> <td>0.5575</td> <td>0.8452</td> <td>0.8343</td> </tr> <tr> <td>X_m</td> <td>0.436</td> <td>0.0280</td> <td>0.032</td> </tr> <tr> <td>c_g</td> <td>0.2078</td> <td>3.6838</td> <td>0.8343</td> </tr> </tbody> </table>		60	70	80	K	0.5575	0.8452	0.8343	X _m	0.436	0.0280	0.032	c _g	0.2078	3.6838	0.8343	DENT $X_{\text{éq}} = \frac{H r}{A \cdot H r^2 + B \cdot H r + C}$ <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>60</th> <th>70</th> <th>80</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>52.6556</td> <td>33.3115</td> <td>34.9179</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>52.3908</td> <td>20.7427</td> <td>111.598</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>3.4588</td> <td>17.7594</td> <td>82.9242</td> </tr> </tbody> </table>		60	70	80	A	52.6556	33.3115	34.9179	B	52.3908	20.7427	111.598	C	3.4588	17.7594	82.9242
	60	70	80																															
K	0.5575	0.8452	0.8343																															
X _m	0.436	0.0280	0.032																															
c _g	0.2078	3.6838	0.8343																															
	60	70	80																															
A	52.6556	33.3115	34.9179																															
B	52.3908	20.7427	111.598																															
C	3.4588	17.7594	82.9242																															
Chaleur isostérique	$Q_{\text{st pred}} = 2.634 X_{\text{éq}}^{-0.585}$	$Q_{\text{st pred}} = 0.195 X_{\text{éq}}^{-1.269}$																																
Différence d'entropie	$\Delta S = 6.2109 X_{\text{éq}}^{-0.6381}$	$\Delta S = 0.4646 X_{\text{éq}}^{-1.2988}$																																

Tableau 9.2 : les constantes utilisées dans la modélisation

	Mélange argileux (MG)	Composite argilo-cellulosique (CA)
Surface spécifique m ² /g	38.3±0.2	30.2±0.3
Masse volumique effective g/cm ³	2.55±0.01	2.33±0.02
Granulométrie (μm)	d ₅₀ =114.85	
Porosité intrinsèque (%)	30	37
C _p	900 pour T=40°C 990 pour T=80°C	937.137 pour T=40° 1054.27 pour T=80°C
Retrait volumique	β = 2,302	β = 1,657
T _β (K)	338	367
ΔG _β (J/mol)	1220	286

" Le savoir que l'on ne complète pas chaque jour diminue tous les jours. "

Résumé : L'objectif de ce travail est l'étude du comportement des matériaux minéraux de grande diffusion lors du séchage convectif : étude expérimentale et modélisation. Une première étape a été consacrée à la caractérisation (physico-chimique et comportement en température) des matières premières de deux composés argileux tunisiens (AX et AR), d'un mélange argileux par porcelaine (BC) et de deux composés innovants commercialisés par la société BIBLIONTEK : un mélange argileux (MG) et un composite argilo-cellulosique (CA). La mesure des propriétés d'équilibre thermodynamique, des propriétés de transfert et des propriétés mécaniques a été effectuée, dans un second temps, afin de comprendre le comportement hydro-thermo-mécanique de ces matériaux. Les cinétiques de séchage expérimentales ont été ensuite établies pour le mélange argileux (MG) et le composite argilo-cellulosique (CA) sous forme de monocouche d'échantillons ou en échantillon individuel, à différentes températures sèches, humidités relatives et vitesses de l'air. Ces cinétiques ont servi à valider les deux modèles développés. Le premier modèle hydro-thermo-mécanique 2D d'un produit déformable saturé d'eau lors du séchage convectif a été appliqué à un échantillon du mélange argileux (MG). Partant de la validation de ce modèle, les distributions spatio-temporelles de la teneur en eau, de la température et de la contrainte mécanique ont été simulées et interprétées en termes d'endommagement potentiel du produit. Un deuxième modèle hydro-thermique spécifique à un produit capillaro-poreux non saturé et hygroscopique a été aussi établi. Le modèle est appliqué au composite argilo-cellulosique. L'endommagement mécanique du produit, qui est conditionné par la surpression interne de la phase gazeuse, a été évalué en cours du procédé. Les résultats de ces travaux de recherche pourront être exploités à moyen terme dans l'industrie, afin de réduire le coût énergétique du séchage et de contrôler la qualité du produit fini.

Mots clés : matériaux phyllosilicatés, composite argilo-cellulosique, comportement hydro-thermo-mécanique, séchage convectif, modèle hydro-thermo-mécanique, modèle hydro-thermique.

Abstract: The aim of this work is to study behavior of low cost mineral materials during convective drying: experiment and theoretical modeling. A first part is devoted to the physical and chemical characterization of materials. These are two Tunisian clays (AX and AR), a porcelain clay mixture (BC) and two clay mixtures (MG and CA) commercialized by the company BIBLIONTEK, one of which is a composite of clay and cellulose fibers (CA). Measurements of thermodynamic equilibrium, transfer properties and the mechanical properties were then made in order to understand the continued hydric, thermal and mechanical behavior of the materials. Experimental characterization of the drying kinetics for the MG and CA clay mixtures (MG and CA) was made on single layer samples or individual samples at different dry temperatures, relative humidities and air speeds. These kinetics were used to validate two theoretical models. The first is two dimensions of a deformable material saturated in water during convective drying was applied to the case of MG clay mixture. The spatial distributions of water content in the material, temperature and mechanical stress were simulated as a function of time and interpreted in terms of possible damage to the material. A second model, specific to a hygroscopic material containing non saturated capillary pore, was also established. The model was applied to the clay-cellulose fibers composite material (CA). The mechanical damage to the material, conditioned by internal pressure due to the gas phase, was evaluated during the drying process. The conclusions of this research can be exploited in an industrial context in order to reduce energy costs of drying and improve final product quality.

Keywords: phyllosilicates materials, clay-cellulosic composite, hydro-thermo-mechanical behavior, convective drying, hydro-thermo-mechanical model, hydro-thermal model.