



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INFLUENCE DE L'HUMIDITE DE L'AIR SUR LA PERTE DE CHARGE D'UN DEPOT NANOSTRUCTURE

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité
Génie des Procédés et des Produits

Par
Quentin RIBEYRE

Soutenance publique le 9 juin 2015

Composition du Jury :

Président	Laurent Falk	Directeur de recherche CNRS au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
Rapporteurs	Laurence Le Coq	Professeur de l'Ecole des Mines de Nantes
	Khashayar Saleh	Professeur de l'Université de Compiègne
Examineurs	François-Xavier Ouf	Chargé d'études de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN)
	Sandrine Chazelet	Chargée d'études Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)
	Augustin Charvet	Maître de conférences de l'Université de Lorraine
	Cécile Vallières	Professeur de l'Université de Lorraine
	Dominique Thomas	Professeur de l'Université de Lorraine
Membre invité	Philippe Marchal	Ingénieur de Recherche CNRS

REMERCIEMENTS

Aux deux directeurs successifs du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés : Gabriel Wild et Laurent Falk.

Merci pour l'accueil réservé à chaque doctorant. Les services, ainsi que l'environnement scientifique propice à notre épanouissement, aussi bien professionnel que scientifique. Je tiens également à remercier tout particulièrement monsieur Laurent Falk d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

A mon directeur de thèse, monsieur Dominique Thomas.

Merci de m'avoir accueilli au sein de l'équipe S.A.F.E et d'avoir accepté de diriger ces travaux de recherche. J'ai pu pendant presque quatre ans profiter de votre expérience, votre franc parler. Merci également pour toutes nos discussions aussi bien sur la filtration que sur les mécanismes d'adsorption-condensation. Merci encore pour toutes les corrections apportées à ce manuscrit (bien que difficile à lire de temps en temps).

A mes co-directeur de thèse : Augustin Charvet et Cécile Vallières.

Merci de m'avoir accueilli au laboratoire et d'avoir relu le manuscrit avec autant d'attention, ce qui a permis d'en améliorer significativement le contenu. Je tiens également à vous remercier de m'avoir fait partager, entre autre, vos expériences en filtration et adsorption-condensation.

A Philippe Marchal, membre emblématique du G.E.M.I.C.O.

Merci à toi pour tous tes conseils, ton aide précieuse, tes remarques pertinentes et pour nos discussions animées. Tu es un modèle pour moi, auprès duquel j'ai encore beaucoup à apprendre, notamment en termes de rhéologie et de cette magnifique notion de température granulaire. Je te présente mes condoléances pour ton humidificateur TRITON.

A monsieur Georges Grévilot.

Merci pour tous tes conseils, ton aide pour la rédaction de l'article sur le modèle d'adsorption-condensation. Je te souhaite de t'épanouir scientifiquement et sportivement pendant ta retraite amplement méritée.

A tous les membres de l'IUT Nancy-Brabois.

Merci à tous pour l'accueil, les conseils, la bonne humeur et les discussions en salle des enseignants. Espérons que les élèves se bonifient comme le bon vin (tant demandé par Ghislain).

A madame Laurence Lecoq et monsieur Khashayar Saleh.

Merci d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que pour les remarques et discussions apportées lors de ma soutenance.

A l'ensemble des membres de l'atelier de mécanique du LRGP : Pascal, Yann, Christian, les deux Alain et Laurent.

Merci pour votre savoir-faire, votre bonne humeur, votre disponibilité, nos longues conversations sur tous les sujets possibles et pour la clé à pipe de 14. Merci également pour tout l'appui technique que vous m'avez apporté lors de la réalisation de mes nombreuses expériences. Mon seul regret est de ne pas avoir eu l'honneur de conserver la clé n°17.

A l'ensemble des membres du service instrumentation et électronique du LRGP.

Merci pour votre disponibilité, votre bonne humeur, pour les codes LabVIEW des hygromètres capacitif, ...

A l'ensemble du service informatique du LRGP et particulièrement Bruno Delfolie.

Merci pour votre aide, les prêts de matériel, les réponses à mes questions et pour votre gentillesse.

A l'ensemble des membres du service secrétariat et particulièrement Marie Blanchet-Hardouin et Nathalie Petitjean.

Merci pour votre gentillesse, votre accueil, ainsi que pour toutes nos discussions de couloirs.

A l'ensemble des membres de l'équipe Sécurité Aérosols Filtration et Explosion.

Merci à Laurent, André, Jean-Christophe, Olivier et François votre expérience et vos conseils m'ont permis d'approfondir mes connaissances. De façon générale, je remercie l'ensemble des doctorants de l'équipe pour leur accueil chaleureux. Je pense notamment à toutes les personnes avec qui j'ai partagé avec le grand plaisir mon bureau, Loïc, Carlos dit « Mumu » ; je les remercie très sincèrement pour l'ambiance amicale dans laquelle j'ai travaillé et qui a contribué à la bonne conduite de ces travaux. Merci à ma tourneuse de vanne professionnelle, Guillemette (ta formation a duré longtemps !) ainsi qu'à Miriam pour les clichés de caméra microscopique (malgré tes choix douteux en couleur d'écharpes).

Aux amis.

Merci à Lionel, Loïc, Julien, Flo et Stéphane pour nos réunions nocturnes. Un grand merci à Sullivan pour m'avoir offert une bière après sept années de bons et loyaux services et pour son soutien auprès de maman Ribeyre. Je tiens également à remercier Grégoire dit « Mumu2 » pour nous avoir rejoints pendant plus de dix semaines. Je tiens à remercier les doctorants de l'équipe Sol & Eau et plus particulièrement Vivian pour sa bonne humeur.

A toute ma famille.

Je remercie ma famille d'être toujours présente et à l'écoute. Merci à Corentin pour ses conseils en littérature, informatique linguistique et également pour toutes nos discussions de « canard en plastique ». Merci également à Virgil et Antonin à qui je souhaite une pleine réussite. Je pense également à mes parents, Pascal et Catherine dit « Catosche », qui ont toujours cru en moi et pour leur soutien sans faille (bientôt la soutenance de leur Coco d'amour !). Un grand merci à ma grand-mère Marie Brouksnight ainsi qu'à mes deux petites sœurs Apolline et Garance, je vous aime, tout simplement.

Enfin, merci à toi mon cœur, ma douce Cécile de m'accompagner chaque jour, pour le meilleur et pour le pire. Tu es mon porte bonheur personnel (malgré ton caractère !), j'ai hâte que tu portes mon nom.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIERES.....	4
TABLE DES FIGURES	8
TABLE DES TABLEAUX.....	14
NOMENCLATURE	16
INTRODUCTION	20
PARTIE A : PHENOMENES D'ADSORPTION - CONDENSATION : CARACTERISATION & MODELISATION.....	22
I. ETAT DE L'ART SUR LES PHENOMENES D'ADSORPTION-CONDENSATION.....	23
1. Phénomène d'adsorption.....	23
a. Introduction.....	23
b. Allure générale des isothermes de sorption	24
c. Théories de l'adsorption	25
i. <i>Théorie de Langmuir</i>	25
ii. <i>Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)</i>	25
iii. <i>Théorie de Guggenheim, Andersen et de Boer (GAB)</i>	27
iv. <i>Théorie de Timmermann</i>	29
d. Détermination de l'épaisseur des couches adsorbées	30
i. <i>Aire occupée par une molécule adsorbée</i>	30
ii. <i>Méthode « t » de Lippens et De Boer</i>	30
e. Classification des isothermes de sorption	31
2. Condensation capillaire	33
a. Influence de la température	35
b. Nombre de coordination pour des sphères	35
i. <i>Arrangement en deux dimensions (2D) :</i>	36
ii. <i>Empilement en trois dimensions (3D) :</i>	36
3. Interactions de l'air humide sur le milieu poreux	38
a. Modification des forces de liaisons.....	38
i. <i>Forces de Van der Waals</i>	39
ii. <i>Forces capillaires</i>	41
iii. <i>Forces électrostatiques</i>	43
b. Modification de la porosité du milieu	43
II. MODELE D'ADSORPTION-CONDENSATION	46
1. Modèle de condensation	46
a. Détermination du volume d'eau condensé	46
b. Equation du modèle d'adsorption-condensation (modèle AC)	48
c. Expression de la largeur du pont capillaire, h.....	48
d. Etude paramétrique : influence du rayon des particules primaires.....	49
2. Validation du modèle AC	49
3. Modification du modèle.....	50
4. Limitation du modèle	52
III. MATERIEL & METHODES.....	54
1. Caractérisations des échantillons	54
a. Analyses granulométriques	54
b. Masse volumique.....	57

c.	Porosité	58
d.	Surface spécifique	58
e.	Tableau récapitulatif	59
2.	Détermination des isothermes de sorption	59
a.	Microbalance de précision	60
b.	Colonne de sorption	63
c.	Solutions salines saturées en sel	64
d.	Comparatif des méthodes utilisées	66
3.	Validation des trois méthodes de détermination d'isothermes	66
IV.	COMPARAISON EXPERIENCES/MODELISATION	68
1.	Données expérimentales	68
2.	Confrontation modèle/expériences	69
a.	Zinc-Aluminium	69
b.	Xe2 PRINTEX	70
c.	Zinc Inframat Advanced Materials	71
d.	Aerosil 200 DEGUSSA Hydrophile	72
e.	Comparaison entre les isothermes de sorption	73
3.	Influence de la porosité de l'échantillon	73
4.	Influence du paramètre k de l'équation GAB	74
V.	CONCLUSION	77
PARTIE B : INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA PERTE DE CHARGE DE LIT DE PARTICULES FINES & ULTRAFINES		79
I.	ETAT DE L'ART SUR LES MILIEUX POREUX	79
1.	Caractérisation des milieux poreux	79
a.	Volume élémentaire représentatif	80
b.	Distribution de taille des pores	80
i.	Les micropores	80
ii.	Les mésopores	80
iii.	Les macropores	81
c.	Paramètres clés	81
i.	Porosité	81
ii.	Perte de charge	81
2.	Influence de l'humidité de l'air	88
a.	Sur le filtre vierge	88
b.	Durant le colmatage du filtre plan par un aérosol non-hygroscopique	88
c.	Durant le colmatage de filtre plan par un aérosol hygroscopique en dessous du point de déliquescence	90
d.	Durant le colmatage de filtre plan par un aérosol hygroscopique au-dessus du point de déliquescence	91
f.	Sur le milieu poreux	93
II.	MATERIEL & METHODES	97
1.	Description générale du banc d'essais	97
a.	Schématisation du banc d'essais	97
b.	Zone de génération	99
c.	Zone d'humidification	99
d.	Zone de mesure et de contrôle	101
i.	Capteur de pression différentielle	101
ii.	Hygromètres capacitifs	101
iii.	Colonne de mesure	101
iv.	Débitmètre massique TSI	102
v.	Hygromètre à miroir refroidi	104
2.	Analyse de l'épaisseur par trigonométrie laser	105
a.	Principe général de la méthode	105
b.	Description du programme Matlab	106
c.	Validation de la méthode	107
i.	Influence de l'éclairage de la caméra	108
ii.	Influence de l'inclinaison du lit de particules	109

iii. Choix du support utilisé.....	111
iv. Influence de l'humidité sur la perte de charge du support.....	112
3. Etude de la compressibilité d'un dépôt nanostructuré d'Aerosil 200.....	113
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	115
1. Protocole expérimental.....	115
2. Influence de l'humidité de l'air sur le milieu poreux nanostructuré.....	116
a. Influence sur la perte de charge du milieu.....	116
b. Influence sur l'épaisseur du milieu	117
c. Synthèse des résultats	117
IV. MODELISATION DE LA PERTE DE CHARGE DES MILIEUX POREUX SOUS HUMIDITE	120
1. Calcul de la porosité du milieu sous humidité	120
2. Insertion dans les modèles de perte de charge	121
3. Confrontation modèle/expériences	122
a. Zinc-Aluminium.....	123
b. Xe2 PRINTEX.....	123
c. Aerosil 200 DEGUSSA.....	124
d. Zinc Inframat Advanced Materials	125
e. Variation de la porosité des échantillons	126
f. Droite de parité	126
4. Influence de l'épaisseur du milieu	128
5. Modification de la surface spécifique	129
a. Surface spécifique avec condensation capillaire.....	130
b. Surface spécifique avec adsorption-condensation	130
c. Comparaison des deux méthodes.....	131
d. Influence du changement de surface spécifique sur l'échantillon d'Aerosil 200.....	131
6. Influence du phénomène d'adsorption	132
V. CONCLUSION	134
PARTIE C : CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES MILIEUX POREUX SOUS HUMIDITE.....	137
I. NOTIONS DE RHEOLOGIE	137
1. Contrainte de cisaillement	137
2. Mouvement de cisaillement.....	138
3. Mesure de la viscosité	139
II. MATERIEL & METHODES.....	140
1. Introduction	140
2. Description générale du rhéomètre à poudre	140
3. Montage réalisé	141
a. Modification de la cellule de mesure	141
b. Humidification de la poudre	142
4. Protocole opératoire	143
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	144
IV. CONCLUSION	147
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	148
REFERENCES.....	151
LEXIQUE	157
Agglomérat/Agrégat :.....	157

Equation de Laplace :	157
Humidité absolue/rapport de mélange :	158
Humidité relative/activité de l'eau :	158
Loi d'Young :	159
Nanoparticules et particules nanostructurées :	159
Nombre de coordination pour des fibres cylindriques :	159
Propriétés physiques de l'air sous humidité :	161
Tension de surface :	162
Température de rosée :	163
 ANNEXE A : CODE SOURCE DU PROGRAMME DE CALCUL DE L'AC MODEL POUR DES SPHERES.....	164
 ANNEXE B : MODELE D'ADSORPTION-CONDENSATION POUR DES FIBRES CYLINDRIQUES	168
I. Fibres placées parallèlement.....	168
1. Calcul de S	169
2. Calcul de T.....	169
3. Calcul de l'aire du fond de cuve (Af).....	170
II. Fibres placées perpendiculairement	172
III. Exemple d'application du modèle de condensation	175
1. Ordre de grandeur de la quantité d'eau condensée	175
2. Application à des fibres de celluloses nanométriques.....	176
 ANNEXE C : CODE SOURCE DU PROGRAMME DE TRIGONOMETRIE LASER.....	178
 ANNEXE D : CORRECTION DE L'HUMIDITE MESUREE EN AVAL DE LA COLONNE DE MESURE.....	182

TABLE DES FIGURES

FIGURE 1 : NATURE ET GRANULOMETRIE DE QUELQUES IMPURETES ATMOSPHERIQUES (RAULT 1991)	20
FIGURE 2 : ALLURE DES ISOTHERMES DE SORPTIONS.....	24
FIGURE 3 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA QUANTITE SORBEE.....	25
FIGURE 4 : SCHEMATISATION DES COUCHES ADSORBEES A LA SURFACE D'UN SOLIDE.....	26
FIGURE 5 : EXEMPLE D'APPLICATION DU MODELE BET POUR LA SORPTION DE L'EAU SUR DE L'AMIDON DE PINHAO A DEUX TEMPERATURES DIFFERENTES. (THYS ET AL. 2010)	27
FIGURE 6 : COMPARAISON DU MODELE GAB A DIFFERENTES DONNEES EXPERIMENTALES. (TIMMERMANN 2003).....	29
FIGURE 7 : CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION PHYSIQUE. (SING 1982).....	32
FIGURE 8 : RAYON DE PORE EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR DEUX TEMPERATURES DIFFERENTES.	35
FIGURE 9 : ARRANGEMENT EN COUCHE CARRE.....	36
FIGURE 10 : ARRANGEMENT EN COUCHE TRIANGULAIRE.....	36
FIGURE 11 : SCHEMA DES DIFFERENTS EMPILEMENTS EN TROIS DIMENSIONS POSSIBLES. (PIETSCH 2008)...	36
FIGURE 12 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA COORDINANCE EN FONCTION DE LA POROSITE DU MILIEU POUR DES SPHERES.	38
FIGURE 13 : SCHEMATISATION D'UNE SPHERE ET UN PLAN SEPARÉE D'UNE DISTANCE S.....	39
FIGURE 14 : SCHEMATISATION DE DEUX SPHERES SEPARÉE D'UNE DISTANCE S.....	40
FIGURE 15 : SCHEMATISATION DE L'EAU CONDENSEE ENTRE DEUX SPHERES DE RAYON R SEPARÉES PAR UNE DISTANCE S.	41
FIGURE 16 : GRAPHIQUE REPRESENTANT LE RATIO R_F EN FONCTION DE L'ANGLE DE REMPLISSAGE B POUR DIFFERENTES DISTANCES DE SEPARATION S (EN M) ENTRE LES DEUX PARTICULES DE VERRE DE $1\ \mu\text{m}$ DE DIAMETRE.....	42
FIGURE 17 : GRAPHIQUE REPRESENTANT LA VARIATION DE POROSITE EN FONCTION DE L'ANGLE DE REMPLISSAGE B POUR DIFFERENTES DISTANCES DE SEPARATION S (EN NM) ENTRE LES DEUX PARTICULES DE VERRE DE $250\ \mu\text{m}$ DE DIAMETRE.....	44
FIGURE 18 : CONDENSATION CAPILLAIRE ENTRE DEUX PARTICULES TANGENTES ET SPHERIQUES.	46
FIGURE 19 : EXPRESSION DE R EN FONCTION DE H ET R.	47
FIGURE 20 : DISCRETISATION DE L'ESPACE ENTRE LES DEUX SPHERES OU $2h_i$ EST LA DISTANCE ENTRE LES DEUX PAROIS.	48
FIGURE 21 : MASSE D'EAU CONDENSEE PAR RAPPORT A LA MASSE D'UNE PARTICULE A DIFFERENTES ACTIVITES ET POUR DIFFERENTS RAYONS DE PARTICULES PRIMAIRES.	49
FIGURE 22 : APPLICATION DU MODELE D'ADSORPTION-CONDENSATION SUR L'ECHANTILLON DE Zn-AL.	50
FIGURE 23 : REPRESENTATION DE LA COUCHE ADSORBEE A LA SURFACE DU SOLIDE.	51
FIGURE 24 : APPLICATION DU MODELE D'ADSORPTION-CONDENSATION SUR L'ECHANTILLON DE Zn-AL – MODIFICATION DU MODELE D'ORIGINE.....	51
FIGURE 25 : ISOTHERME DE SORPTION OBTENUE POUR DES PARTICULES PRIMAIRES DE SUIES DE DIAMETRE $6,6\ \text{nm}$. LE MODELE GAB ET LE MODELE NOUVELLEMENT DEVELOPPE SONT EGALEMENT AFFICHES (D'APRES POPOVICHEVA ET AL., 2008).....	52

FIGURE 26 : EXEMPLE DE DETERMINATION DU DIAMETRE DES PARTICULES PRIMAIRES (NOTE D_{PP}) PAR LE LOGICIEL IMAGE J.....	55
FIGURE 27 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE ZN-AL PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 100 NM.....	55
FIGURE 28 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE ZN-AL PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 300 NM.....	55
FIGURE 29 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE Xe2 PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 100 NM.....	56
FIGURE 30 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE Xe2 PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 200 NM.....	56
FIGURE 31 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE ZINC PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 100 NM.....	56
FIGURE 32 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE ZINC PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 300 NM.....	56
FIGURE 33 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON D'AEROSIL 200 PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 200 NM.....	57
FIGURE 34 : PHOTOGRAPHIE D'UN ECHANTILLON D'AEROSIL 200 PRISE AU MET A UNE ECHELLE DE 100 NM.....	57
FIGURE 35 : DISTRIBUTION CUMULEE DES TAILLES DE PARTICULES PRIMAIRES DES ECHANTILLONS DE ZINC-ALUMINIUM, Xe2 PRINTEX, DU ZINC IAM ET DE L'AEROSIL 200.	57
FIGURE 36 : PRINCIPE DE LA MESURE DE L'AIRES SPECIFIQUE D'UN ADSORBANT (SELON (ROUQUEROL ET AL. 2012)).	58
FIGURE 37 : PHOTOGRAPHIE DE LA BALANCE DE SORPTION.....	60
FIGURE 38 : SCHEMA DESCRIPTIF DE LA MICROBALANCE DE SORPTION.....	60
FIGURE 39 : PHOTOGRAPHIE DU SACHET EN FIBRES A UNE ECHELLE DE 100 μ M.....	61
FIGURE 40 : PHOTOGRAPHIE DU SACHET EN FIBRES A UNE ECHELLE DE 20 μ M.....	61
FIGURE 41 : ISOTHERME DE SORPTION DE L'EAU SUR LE SACHET EN FIBRES A 32 °C – VALEURS EXPERIMENTALES ET MODELE GAB (LES BARRES D'ERREURS PRENNENT EN COMPTE LES INCERTITUDES DE PESEE ET CELLE DE MESURE DE LA MICROBALANCE).	62
FIGURE 42 : SCHEMA DE LA COLONNE DE SORPTION.....	64
FIGURE 43 : SCHEMA DU DISPOSITIF D'ISOTHERMES DE SORPTION PAR SOLUTIONS SALINES SATUREES.....	64
FIGURE 44 : ISOTHERME DE SORPTION DU ZINC-ALUMINIUM OBTENU PAR TROIS METHODES DIFFERENTES. ...	67
FIGURE 45 : ISOTHERMES DE SORPTION DE L'EAU REALISEES PAR LA MICROBALANCE SETARAM® POUR LES ECHANTILLONS DE ZINC-ALUMINIUM A 30 °C, ZINC INFRAMAT ADVANCED MATERIALS A 30 °C, Xe2 PRINTEX A 31 °C (AGRANDIE SUR LE SCHEMA B)) ET PAR LA COLONNE DE SORPTION POUR L'AEROSIL 200 A 24 °C.	68
FIGURE 46 : ISOTHERME DE SORPTION DU ZINC-ALUMINIUM A 30 °C. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET MODELISEES POUR TROIS VALEURS DE DIAMETRE DE PARTICULES.....	69
FIGURE 47 : ISOTHERME DE SORPTION DU Xe2 PRINTEX A 31 °C. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET MODELISEES POUR TROIS VALEURS DE DIAMETRE DE PARTICULES.....	70
FIGURE 48 : ISOTHERME DE SORPTION DU ZINC IAM A 30 °C. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET MODELISEES POUR TROIS VALEURS DE DIAMETRE DE PARTICULES.....	71
FIGURE 49 : ISOTHERME DE SORPTION DE L'AEROSIL 200 DEGUSSA HYDROPHILE A 24 °C. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET MODELISEES POUR TROIS VALEURS DE DIAMETRE DE PARTICULES.....	72
FIGURE 50 : ISOTHERME DE SORPTION DU ZINC-ALUMINIUM A 30 °C POUR TROIS VALEURS DE POROSITE ET POUR $D_{PP} = 21$ NM.....	74
FIGURE 51 : R_c^2 EN FONCTION DE K POUR L'ECHANTILLON D'AEROSIL 200 DEGUSSA.	75

FIGURE 52 : ISOTHERME DE SORPTION DE L'AEROSIL 200 DEGUSSA A 24 °C ET VALEURS DU MODELE GAB OBTENUES POUR LE COEFFICIENT DE DETERMINATION F(GAB) MAXIMUM.....	76
FIGURE 53 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ESPACE POREUX ET DE SA MATRICE SOLIDE. (DAIAN 2013)	79
FIGURE 54 : VARIATION DE LA POROSITE EN FONCTION DU RAYON DE LA SPHERE SUR LAQUELLE LA MESURE EST EFFECTUEE. INTRODUCTION DE LA NOTION DE VOLUME ELEMENTAIRE REPRESENTATIF (CORRESPONDANT A $\frac{4}{3} \pi R^3$). (D'APRES BEAR, 1988).....	80
FIGURE 55 : ECOULEMENT AU TRAVERS D'UN MILIEU POREUX D'EPAISSEUR H ET DE SURFACE Ω	82
FIGURE 56 : INFLUENCE DES FORCES DE LIAISON SUR LA MORPHOLOGIE DU GATEAU DE PARTICULES (JEON AND JUNG 2004).....	89
FIGURE 57 : INFLUENCE DES FORCES DE LIAISON SUR LA PERTE DE CHARGE D'UN GATEAU DE PARTICULE DE DIAMETRE 15 μm (JEON AND JUNG 2004).	89
FIGURE 58 : PERTE DE CHARGE D'UN FILTRE PLAN THE EN FONCTION DE LA MASSE SURFACIQUE DE PARTICULES DEPOSEES A DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES POUR UN AEROSOL NON-HYGROSCOPIQUE OU HYGROSCOPIQUE EN-DESSOUS DE SON POINT DE DELIQUESCENCE.....	91
FIGURE 59 : PERTE DE CHARGE EN FONCTION DE LA MASSE SURFACIQUE DE PARTICULES COLLECTEES POUR UN AEROSOL HYGROSCOPIQUE DE CHLORURE DE SODIUM AU-DESSUS DE SON POINT DE DELIQUESCENCE. (GUPTA ET AL. 1993).	92
FIGURE 60 : PERTE DE CHARGE D'UN FILTRE COLMATE PAR UN AEROSOL DE NaCl EN FONCTION DE LA MASSE SURFACIQUE DE PARTICULES DEPOSEES, POUR DEUX HUMIDITES SUPERIEURES AU POINT DE DELIQUESCENCE DE NaCl. (JOUBERT 2009).....	92
FIGURE 61 : PERTE DE CHARGE D'UN FILTRE PLAN THE EN FONCTION DE LA MASSE SURFACIQUE DE PARTICULES DEPOSEES A DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES POUR UN AEROSOL HYGROSCOPIQUE AU-DESSUS DE SON POINT DE DELIQUESCENCE.....	93
FIGURE 62 : INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE DE L'AIR SUR LA PERTE DE CHARGE DE FILTRES PLANS COLMATES PAR UN AEROSOL ATMOSPHERIQUE A 25 °C ET 2,5 cm/s. (RICKETTS 1991)	94
FIGURE 63 : EVOLUTIONS DE L'HUMIDITE RELATIVE DE L'AIR ET DE LA PERTE DE CHARGE D'UN FILTRE PLAN PENDANT SON COLMATAGE AVEC L'AEROSOL DE CHLORURE DE SODIUM A 5 % D'HR, PUIS APRES UN PIC A 55 % D'HR (JOUBERT 2009).	94
FIGURE 64 : EVOLUTIONS DE L'HUMIDITE RELATIVE DE L'AIR ET DE LA PERTE DE CHARGE D'UN FILTRE PLAN PENDANT SON COLMATAGE AVEC L'AEROSOL DE CHLORURE DE SODIUM A 5 % D'HR, PUIS APRES UN PIC A 75 % D'HR (JOUBERT 2009).	95
FIGURE 65 : SCHEMA DE PRINCIPE DU BANC D'ESSAIS.....	98
FIGURE 66 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU GENERATEUR PALAS RBG 1000.	99
FIGURE 67 : SCHEMA DU GENERATEUR D'HUMIDITE.....	100
FIGURE 68 : SCHEMA REPRESENTATIF D'UN CAPTEUR CAPACITIF. (D'APRES ASCH, 2010)	101
FIGURE 69 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA COLONNE DE MESURE.	102
FIGURE 70 : COMPARAISON ENTRE LE DEBIT MESURE PAR LE DEBITMETRE TSI ET LE DEBIT REELLEMENT APPLIQUE (GAMME D'HUMIDITE RELATIVE COMPRISE ENTRE 1 ET 75 % A 21,3 °C).	103
FIGURE 71 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'HYGROMETRE A MIROIR REFROIDI.	104

FIGURE 72 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA METHODE D'ANALYSE D'ÉPAISSEUR PAR METHODOLOGIE LASER...	105
FIGURE 73 : PHOTOGRAPHIE DU LIT DE PARTICULES REALISEE PAR LA CAMERA SUPEREYES (A GAUCHE : IMAGE ORIGINALE – A DROITE : IMAGE EN NIVEAUX DE GRIS).	106
FIGURE 74 : A DROITE : IMAGE BINARISEE ET A GAUCHE : VALEUR AFFECTEES PAR MATLAB.	107
FIGURE 75 : CALCUL DU BARYCENTRE (A GAUCHE : EXPRESSION DE LA DISTANCE ENTRE DEUX TACHES – A DROITE : CONDITION DE CALCUL).	107
FIGURE 76 : VALEURS MESUREES PAR LE DISPOSITIF LASER EN FONCTION DES VALEURS APPLIQUEES PAR L'INSTRON®.	108
FIGURE 77 : INTENSITE DE CHAQUE PIXEL EN FONCTION DE LEUR POSITION SANS ECLAIRAGE D'APPOINT.	109
FIGURE 78 : INTENSITE DE CHAQUE PIXEL EN FONCTION DE LEUR POSITION AVEC ECLAIRAGE D'APPOINT.	109
FIGURE 79 : INFLUENCE DE LA PLANEITE DE LA SURFACE SUR LA DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR.	110
FIGURE 80 : INFLUENCE DU CHANGEMENT DE PLANEITE SUR LA DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR.	110
FIGURE 81 : INFLUENCE DE LA PERTE DE CHARGE SUR L'ÉPAISSEUR DU SUPPORT.	111
FIGURE 82 : INFLUENCE DE L'HUMIDITE DE L'AIR SUR LA PERTE DE CHARGE DU SUPPORT (TEMPS DE MANIPULATION REPRESENTE : ENTRE 0 ET 5 H).	112
FIGURE 83 : INFLUENCE DE L'HUMIDITE DE L'AIR SUR LA PERTE DE CHARGE DU SUPPORT (TEMPS DE MANIPULATION REPRESENTE : ENTRE 0 ET 70 H).	113
FIGURE 84 : DEBIT, VARIATION DE PERTE DE CHARGE ET D'ÉPAISSEUR EN FONCTION DU TEMPS POUR L'AEROSIL 200 DEGUSSA A $A_0 = 0$.	114
FIGURE 85 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL.	115
FIGURE 86 : INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA PERTE DE CHARGE RELATIVE ($\Delta P/\Delta P_0$) D'UN LIT COMPOSE DE NANOPARTICULES DE ZINC-ALUMINIUM.	116
FIGURE 87 : INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA VARIATION D'ÉPAISSEUR H D'UN LIT COMPOSE DE NANOPARTICULES DE ZINC-ALUMINIUM.	117
FIGURE 88 : PERTE DE CHARGE RELATIVE ($\Delta P/\Delta P_0$) EN FONCTION DE CHAQUE PALIER D'ACTIVITE EN EAU APPLIQUE.	118
FIGURE 89 : VARIATION D'ÉPAISSEUR (H/H_0) EN FONCTION DE CHAQUE PALIER D'ACTIVITE EN EAU APPLIQUE.	118
FIGURE 90 : SCHEMATISATION DU LIT DE NANOPARTICULES A HAUTE HUMIDITE (Ω EST LA SECTION DU MILIEU POREUX ET H, SA HAUTEUR).	120
FIGURE 91 : PERTE DE CHARGE RELATIVE ET ÉPAISSEUR DU MILIEU POREUX EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ÉCHANTILLON DE ZINC-ALUMINIUM. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES POUR TROIS DIAMETRES DE PARTICULES PRIMAIRES.	123
FIGURE 92 : PERTE DE CHARGE RELATIVE ET ÉPAISSEUR DU MILIEU POREUX EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ÉCHANTILLON DE Xe2 PRINTEX. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES POUR TROIS DIAMETRES DE PARTICULES PRIMAIRES.	124
FIGURE 93 : PERTE DE CHARGE RELATIVE ET ÉPAISSEUR DU MILIEU POREUX EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ÉCHANTILLON D'AEROSIL 200 DEGUSSA. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES POUR TROIS DIAMETRES DE PARTICULES PRIMAIRES.	125

FIGURE 94 : PERTE DE CHARGE RELATIVE ET EPAISSEUR DU MILIEU POREUX EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ECHANTILLON DE ZINC IAM. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES POUR TROIS DIAMETRES DE PARTICULES PRIMAIRES.....	125
FIGURE 95 : POROSITE EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR LES ECHANTILLONS D'AEROSIL 200, Xe2 PRINTEX, Zn-AL ET Zn IAM. COMPARAISON ENTRE LES VALEURS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES.	126
FIGURE 96 : PERTE DE CHARGE EXPERIMENTALE EN FONCTION DE LA PERTE DE CHARGE THEORIQUE (EN UTILISANT LE DIAMETRE MEDIAN) POUR CHAQUE MODELE ET ECHANTILLON.....	127
FIGURE 97 : CLICHE MET DE PARTICULES DE ZINC-ALUMINIUM OBTENUES AU COURS DE CETTE ETUDE (A GAUCHE – DPP = 21 NM) ET A L'INRS (A DROITE – DPP = 8,6 NM). INFLUENCE DE L'OXYDATION SUR L'ETAT DE SURFACE DES PARTICULES.....	127
FIGURE 98 : PERTE DE CHARGE ET EPAISSEUR EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ECHANTILLON DE Xe2 PRINTEX A 20 °C. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU MILIEU POREUX SUR LES DONNEES MODELISEES.	128
FIGURE 99 : PERTE DE CHARGE ET EPAISSEUR EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ECHANTILLON D'AEROSIL 200 A 20 °C. INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU MILIEU POREUX SUR LES DONNEES MODELISEES.	129
FIGURE 100 : SCHEMATISATION 3D DE DEUX PARTICULES EN CONTACT ET DU VOLUME D'EAU CONDENSEE.	130
FIGURE 101 : SURFACE SPECIFIQUE D'UNE PARTICULE SPHERIQUE EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU. COMPARAISON ENTRE LE PHENOMENE D'ADSORPTION-CONDENSATION ET CELUI DE CONDENSATION..	131
FIGURE 102 : PERTE DE CHARGE ET EPAISSEUR EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ECHANTILLON D'AEROSIL 200 DEGUSSA A 20 °C. INFLUENCE DE LA QUANTITE D'EAU CONDENSEE SUR LA SURFACE SPECIFIQUE DES PARTICULES COMPOSANT LE MILIEU.	132
FIGURE 103 : PERTE DE CHARGE ET EPAISSEUR EN FONCTION DE L'ACTIVITE EN EAU POUR L'ECHANTILLON DE ZINC-ALUMINIUM (EN HAUT) ET D'AEROSIL 200 (EN BAS) A 20 °C. INFLUENCE DE LA CONDENSATION (CM) ET DE L'ADSORPTION-CONDENSATION (ACM).	133
FIGURE 104 : $\Delta P/\Delta P_0$ EN FONCTION DU TEMPS A DEUX HUMIDITES DIFFERENTES (1 % ET 71 %) POUR UN GATEAU DE ZINC-ALUMINIUM D'EPAISSEUR APPROXIMATIVE 14,5 MM.	135
FIGURE 105 : PHOTOGRAPHIE DU GATEAU DE ZINC-ALUMINIUM FORME A $T = 0$ ET $A_0 = 0,01$ (A)) ET APRES 300 HEURES A $A_0 = 0,71$ (B)).	136
FIGURE 106 : SCHEMA D'UN FLUIDE CONFINE ENTRE DEUX PLAQUES DE SURFACE DS	137
FIGURE 107 : SCHEMATISATION DU MOUVEMENT DE CISAILLEMENT. ÉTABLISSEMENT DU PROFIL DE VITESSE (BIRD ET AL. 2007).	138
FIGURE 108 : PHOTOGRAPHIE DU RHEOMETRE A POUDRE (A GAUCHE) ET ZOOM SUR LA CELLULE VIBRANTE (A DROITE).....	141
FIGURE 109 : PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA DE LA CELLULE DE MESURE MODIFIEE.	142
FIGURE 110 : PHOTOGRAPHIE DU RHEOMETRE A POUDRE AVEC LE DISPOSITIF D'HUMIDIFICATION.	142
FIGURE 111 : PROTOCOLE EXPERIMENTALE UTILISE POUR LES EXPERIENCES DE RHEOLOGIE.	143
FIGURE 112 : VISCOSITE DYNAMIQUE EN FONCTION DU TAUX DE CISAILLEMENT POUR LES ECHANTILLONS DE ZINC-ALUMINIUM, DE Xe2 PRINTEX, DE ZINC IAM ET D'AEROSIL 200.	144

FIGURE 113 : VISCOSITE DYNAMIQUE EN FONCTION DE LA CONTRAINTE APPLIQUEE POUR LES ECHANTILLONS DE ZINC-ALUMINIUM, DE Xe2 PRINTEX, DE ZINC IAM ET.....	145
FIGURE 114 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN AGGLOMERAT ET D'UN AGREGAT.	157
FIGURE 115 : SCHEMATISATION DE LA COURBURE D'UNE INTERFACE ENTRE DEUX PHASES.	157
FIGURE 116 : SCHEMATISATION D'UNE INTERFACE TRIPLE LIQUIDE -SOLIDE.....	159
FIGURE 117 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA COORDINENCE EN FONCTION DE LA POROSITE DU MILIEU POUR DES CYLINDRES ARRANGES DE FAÇON ALEATOIRE.	161
FIGURE 118 : EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET POUR DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES.	162
FIGURE 119 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DE L'AIR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET POUR DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES.	162
FIGURE 120 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE L'AIR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET POUR DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES.	162
FIGURE 121 : ORIGINE MICROSCOPIQUE DE LA TENSION SUPERFICIELLE.	163
FIGURE 122 : CONDENSATION CAPILLAIRE ENTRE DEUX CYLINDRES TANGENTS.	168
FIGURE 123 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'AIR DE FOND DE CUVE (NOTE Af).	169
FIGURE 124 : MODELISATION 3D DU VOLUME D'EAU CONDENSEE ENTRE DEUX CYLINDRES PLACES PERPENDICULAIREMENT ((A) VUE DU DESSUS ET B) VUE DE COTE).	172
FIGURE 125 : REPRESENTATION DU VOLUME D'EAU CONDENSEE POUR UN CYLINDRE ET UN POINT DE CONTACT.	173
FIGURE 126 : MASSE D'EAU CONDENSEE PAR RAPPORT A LA MASSE D'UNE FIBRE POUR DIFFERENTS RAYONS DE FIBRE. LES DEUX GEOMETRIES DECRITES SONT PRESENTES (PARALLELE ET PERPENDICULAIRE)....	175
FIGURE 127 : ISOTHERME DE SORPTION DE L'EAU PAR DES FIBRES DE CELLULOSES A 25 °C. COMPARAISON ENTRE LES DONNEES EXPERIMENTALES (BELBEKHOUCHE ET AL. 2011), LE MODELE GAB ET LE MODELE DEVELOPPE (ACM APPLICABLE AUX FIBRES).	176

TABLE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : VALEURS DES COEFFICIENTS DE L'EQUATION GAB, POUR TROIS CAS DE SORPTION DE GAZ SUR DES SOLIDES.	29
TABLEAU 2 : ETUDE DES DIFFERENTS EMPILEMENTS 3D.....	37
TABLEAU 3 : DEFINITION DU NOMBRE DE COORDINATION EN FONCTION DE LA POROSITE DU MILIEU.	37
TABLEAU 4 : VALEUR DE LA DISTANCE S_F POUR DIFFERENTES VALEURS DE RAYON DE PARTICULES ET DE MASSES VOLUMIQUE.....	41
TABLEAU 5 : VALEUR DES CONSTANTES ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R_c^2 POUR LE ZINC-ALUMINIUM.	50
TABLEAU 6 : VALEURS DES CONSTANTES DU MODELE GAB POUR L'ECHANTILLON DE SUIES A 31 °C.	53
TABLEAU 7 : VALEURS DES AIRES SPECIFIQUES BET.	59
TABLEAU 8 : DONNEES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS.....	59
TABLEAU 9 : DONNEES CARACTERISTIQUES DES FIBRES DU SACHET UTILISE.	61
TABLEAU 10 : VALEURS DES CONSTANTES DE L'EQUATION GAB ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R_c^2 POUR LE SACHET EN FIBRES A 32 °C.	62
TABLEAU 11 : VALEURS D'HUMIDITES RELATIVES (EN %) OBTENUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES DIFFERENTS SELS (METEO-FRANCE).	65
TABLEAU 12 : TABLEAU COMPARATIF DES DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION D'ISOTHERMES D'ADSORPTION UTILISEES.	66
TABLEAU 13 : VALEURS DES CONSTANTES DE L'AC MODEL, DE L'EPaisseur DE LA COUCHE ADSORBEE T ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R_c^2 POUR L'ECHANTILLON DE ZINC-ALUMINIUM A 30 °C.....	70
TABLEAU 14 : VALEURS DES CONSTANTES DE L'AC MODEL, DE L'EPaisseur DE LA COUCHE ADSORBEE T ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R_c^2 POUR L'ECHANTILLON DE Xe2 PRINTEX A 31 °C.	71
TABLEAU 15 : VALEURS DES CONSTANTES DE L'AC MODEL, DE L'EPaisseur DE LA COUCHE ADSORBEE T ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R_c^2 POUR L'ECHANTILLON DE ZINC IAM A 30 °C.	72
TABLEAU 16 : VALEURS DES CONSTANTES DE L'AC MODEL, DE L'EPaisseur DE LA COUCHE ADSORBEE T ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R_c^2 POUR L'ECHANTILLON D'AEROSIL 200 DEGUSSA A 24 °C....	72
TABLEAU 17 : VALEURS DE MASSE D'EAU SORBEE PAR MASSE D'ECHANTILLON SEC (CALCULEE PAR LE MODELE AC) A $A_0 = 0,8$ ET $0,9$ POUR DIFFERENTS DIAMETRES DE PARTICULES.	73
TABLEAU 18 : VALEURS DE POROSITE, DIAMETRE DE PARTICULES PRIMAIRES, NOMBRE COORDINATION ET COEFFICIENT DE DETERMINATION POUR L'ECHANTILLON DE ZINC-ALUMINIUM.	74
TABLEAU 19 : COEFFICIENT DE DETERMINATION MAXIMUM OBTENU PAR REGRESSION LINEAIRE ET VALEURS DE K , V_{MG} ET C_G CORRESPONDANTES.	75
TABLEAU 20 : VALEURS EXPERIMENTALES DES CONSTANTES A_{Cu} , B_{Cu} ET C_{Cu} UTILISEES DANS LE CALCUL DU COEFFICIENT DE CUNNINGHAM SELON KIM ET AL. (2005).....	84
TABLEAU 21 : EXPRESSION DE LA CONSTANCE DE KOZENY POUR DES MATERIAUX ISOTROPES SELON DIVERS AUTEURS.	84
TABLEAU 22 : EXPRESSION DES VALEURS DE PERMEABILITES VISQUEUSE ET INERTIELLE.	84
TABLEAU 23 : DESCRIPTIFS DES FILTRES UTILISES PAR SCHRÖTER ET POON (SCHRÖTER AND POON 2012). 95	

TABLEAU 24 : PERTE DE CHARGE DES FILTRES COLMATES UTILISES PAR SCHRÖTER ET POON POUR TROIS VALEURS D'HUMIDITES RELATIVES (SCHRÖTER AND POON 2012).	96
TABLEAU 25 : CARACTERISTIQUES DES DEBITMETRES UTILISES.....	100
TABLEAU 26 : CARACTERISTIQUES DU DEBITMETRE TSI MODELE 4140.	102
TABLEAU 27 : SPECIFICITES TECHNIQUES DE L'HYGROMETRE A MIROIR REFROIDI MITCHELL.	105
TABLEAU 28 : INFLUENCE D'UNE ERREUR SUR L'ANGLE τ SUR LA DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DU LIT DE PARTICULES.....	110
TABLEAU 29 : CARACTERISTIQUES DES SUPPORTS UTILISES.	111
TABLEAU 30 : INFLUENCE D'UNE ERREUR SUR L'ANGLE τ SUR LA DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DU LIT DE PARTICULES.....	113
TABLEAU 31 : RAPPEL DES EQUATIONS UTILISEES	121
TABLEAU 32 : CARACTERISTIQUES DES MILIEUX GRANULAIRES FORMES. COMPARAISON ENTRE LA MASSE SORBEE AU DERNIER PALIER D'HUMIDITE APPLIQUEE A CELLE DONNEE PAR L'ISOTHERME DE SORPTION.	122
TABLEAU 33 : ACTIVITE APPLIQUEE, VISCOSITE NEWTONIENNE, CONTRAINTE FRICTIONNELLE, MASSE D'ÉCHANTILLONS INTRODUITS ET QUANTITE D'EAU SORBEE POUR LES ÉCHANTILLONS DE ZINC-ALUMINIUM, Xe2 PRINTEX, ZINC IAM ET AEROSIL 200.....	146
TABLEAU 34 : DONNEES CARACTERISTIQUES DE L'ÉCHANTILLON DE FIBRES DE CELLULOSE (BELBEKHOUCHE ET AL. 2011).	176
TABLEAU 35 : VALEURS DES CONSTANTES DE L'AC MODEL, DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE ADSORBEE T ET DU COEFFICIENT DE DETERMINATION R^2 POUR L'ÉCHANTILLON MCF A 25 °C.....	177

NOMENCLATURE

Lettres latines

a_0	Activité de l'eau	(-)
a_{BET}	Surface spécifique BET (massique)	(m ² .g ⁻¹)
a_g	Surface spécifique volumique	(m ⁻¹)
$a(t)$	Surface d'un gramme d'adsorbant	(m ²)
A	Constante de Hamaker	(J)
$A_{Cu}/B_{Cu}/C_{Cu}$	Constantes utilisées pour le calcul du coefficient de Cunningham	(-)
A_m	Plus grande surface visible à l'écoulement	(m ²)
A_S	Expression du coefficient de traînée pour un écoulement de Stokes	(-)
b	Constante de Langmuir	(-)
b_F	Ordonnée à l'origine de la transformée GAB	(-)
B_1/B_2	Perméabilité visqueuse, inertielle	(m ²)
c_B/c_G	Constante énergétique du modèle BET, GAB	(-)
C_0	Facteur de recouvrement	(-)
C_p	Coefficient de traînée	(-)
d	Distance moyenne entre les centres des particules primaires	(m)
d_{pp}	Diamètre des particules primaires	(m)
d_{ev}	Diamètre équivalent en volume des particules	(m)
$D/D_1/D_2$	Diamètre d'une sphère	(m)
D'	Diamètre composé	(m)
D_{cyl}	Diamètre d'une fibre cylindrique	(m)
e	Epaisseur d'une couche adsorbée	(m)
e_C	Unité de charge	(C)
f	Constante pour le calcul de l'aire d'une molécule adsorbée	(-)
F_1/F_2	Composante de la force capillaire	(N)
$F(BET)$	Transformée BET	(-)
F_C	Facteur correctif utilisé par le modèle de Thomas	(-)
F_{Cap}	Force capillaire	(N)
$F_{él}$	Force électrostatique	(N)
$F(GAB)$	Transformée GAB	(-)
F_T	Force de traînée exercée par le gaz par rapport à la longueur des fibres	(N.m ⁻¹)
F_{vdW}	Force de Van der Waals	(N)
g	Accélération de pesanteur	(m.s ⁻²)
h	Demi-largeur du pont capillaire	(m)
h_k	Constante de Kozeny	(-)
h_p	Constante de Planck	(J.s ⁻¹)
$h_{TSS}/H_{TSS}/H'_{TSS}$	Constantes du modèle Three Sorption Stage	(-)
$\hbar\bar{w}$	Constante de Lifshitz-Van der Waals	(J)
H	Hauteur du milieu poreux	(m)
H_0	Hauteur initiale du milieu poreux	(m)
H_{cyl}	Longueur moyenne d'une fibre	(m)
HR	Humidité relative	(-)

k	Constante GAB	(-)
k_0	Constante de calcul des forces électrostatiques	(-)
k_1, k_2	Constantes du modèle d'Ergun	(-)
K	Facteur de forme	(-)
K_g	Résistance spécifique du gâteau de particules	(s ⁻¹)
L	Longueur totale des chaînettes de particules par unité surfacique du dépôt	(m ⁻¹)
M	Masse molaire de l'adsorbat	(kg.mol ⁻¹)
m	Masse	(kg)
m_{as}	Masse d'air sec	(kg)
m_F	Pente de la transformée GAB	(-)
m^S	Masse de l'adsorbant	(kg)
m_V	Masse de vapeur d'eau	(kg)
n	Quantité de matière	(mol)
n^a	Quantité d'adsorbat sorbée	(mol)
N	Nombre de couches adsorbées	(-)
N_a	Nombre de molécules adsorbées	(-)
N_A	Nombre d'Avogadro	(mol ⁻¹)
N_S	Nombre de sites d'adsorption	(-)
P	Pression	(Pa)
P_0	Pression initiale du milieu poreux	(Pa)
P_I/P_{II}	Pression des phases I et II (loi de Laplace)	(Pa)
P_{eau}	Pression partielle de vapeur d'eau	(Pa)
P°	Pression de vapeur saturante de l'eau	(Pa)
q/q'	Charges portées par les particules	(C)
Q_v	Débit volumique	(L.min ⁻¹)
Q_m	Débit massique	(kg/min)
r	Demi-hauteur du pont capillaire	(m)
r_1/r_2	Rayons de courbures de l'interface	(m)
r_i	Rayon de la section de la calotte sphérique	(m)
r_k	Rayon du pore dans lequel se condense la vapeur	(m)
$R/R_1/R_2$	Rayon d'une sphère	(m)
R_f	Ratio entre la force capillaire et le poids d'une particule	(-)
R_{pp}	Rayon des particules primaires	(m)
R_c^2	Coefficient de détermination	(-)
R_g	Constante des gaz parfaits	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
s	Distance de séparation interparticulaire	(m)
s'	Rapport entre la distance de séparation interparticulaire et le diamètre de la particule	(-)
s_F	Distance limite de validité des forces de Van der Waals	(m)
S	Surface du solide	(m ²)
t	Epaisseur des couches adsorbées	(m)
t_f	Temps total de filtration	(s)
T	Température	(K)
U_0	Vitesse en fût vide	(m.s ⁻¹)
U_i	Vitesse interstitielle	(m.s ⁻¹)
v_i	Volume de la couche adsorbée	(m ³)
V	Volume	(m ³)
V_p	Volume d'une particule	(m ³)

$v(a_0)$	Quantité d'adsorbat par masse d'adsorbant	(kg.kg ⁻¹)
V_m	Volume molaire de l'adsorbable liquide	(m ³ .mol ⁻¹)
v_{mB}/v_{mG}	Quantité d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche pour le modèle BET, GAB	(kg.kg ⁻¹)
$\vartheta(\varepsilon)$	Fonction de vide	(-)
ϑ_l	Volume spécifique de l'eau liquide	(m ³ .mol ⁻¹)
w	Humidité absolue	(kg/kg)
$(x_0; y_0)/(x_1; y_1)$	Position du spot laser	(m)
Z	Nombre de coordination pour une particule sphérique	(-)
Z_{cyl}	Nombre de coordination pour une fibre cylindrique	(-)

Lettres Grecques

α	Compacité du lit	(-)
α_p	Ratio d'aspect	(-)
β	Angle de remplissage	(°)
Δ	Relatif aux erreurs relatives	(-)
$\Delta\varepsilon$	Variation de porosité	(-)
ΔL	Variation de position du spot laser	(m)
ΔH	Variation de hauteur du milieu poreux	(m)
ΔP	Perte de charge	(Pa)
ΔP_f	Perte de charge initiale du filtre	(Pa)
ΔP_g	Perte de charge du gâteau de particules	(Pa)
ε	Porosité du lit	(-)
ε'	Fraction surfacique de vide	(-)
ε_0	Permittivité absolue du vide	(-)
ε_{l0}	Porosité initiale d'un lit de sphères	(-)
ε_r	Permittivité relative du milieu	(-)
γ	Angle entre le faisceau laser et la surface du milieu poreux	(°)
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	(s ⁻¹)
γ_I / γ_{II}	Tension superficielle des phases I et II	(N.m ⁻¹)
λ	Libre parcours moyen du gaz	(m)
Ω	Section de passage	(m ²)
Θ	Fraction de sites recouvert par l'adsorbable	(-)
μ	Viscosité dynamique du fluide	(Pa.s)
μ_0	Viscosité newtonienne	(Pa.s)
μ_G	Potentiel chimique de la phase gazeuse	(J.mol ⁻¹)
μ_L	Potentiel chimique de la phase liquide	(J.mol ⁻¹)
Ω	Section de passage	(m ²)
φ	Angle de contact	(°)
ρ_f	Masse volumique du fluide	(kg.m ⁻³)
ρ_l	Masse volumique du liquide	(kg.m ⁻³)
$\widehat{\rho_L}$	Densité volumique de l'eau	(mol.m ⁻³)
ρ_s	Masse volumique des particules solides	(kg.m ⁻³)
σ	Tension superficielle	(N.m ⁻¹)
σ_c	Contrainte frictionnelle critique	(Pa)
σ_g	Ecart-type géométrique	(m)
σ_m	Surface occupée par une molécule adsorbée	(m ²)
τ	Tortuosité du milieu	(-)

τ_{ij}	Contrainte de cisaillement avec i la direction de la normale et j, celle de la contrainte	(Pa)
-------------	--	------

Nombres Adimensionnels

Cu	Coefficient de Cunningham	(-)
K_{np}	Nombre de Knudsen de particules	(-)
Re^*	Nombre de Reynolds de pore modifié	(-)

Indices

am	Relatif à l'amont	(-)
av	Relatif à l'aval	(-)
AH	Relatif à l'air humide	(-)
AS	Relatif à l'air sec	(-)
BET	Relatif au modèle BET	(-)
Calotte	Relatif à la calotte sphérique	(-)
Cylindre	Relatif au cylindre	(-)
cyl	Relatif aux fibres cylindriques	(-)
eau	Relatif à l'eau	(-)
eauS	Relatif à l'eau sorbée par le sachet	(-)
GAB	Relatif à l'équation GAB	(-)
G	Relatif au gaz	(-)
L, l	Relatif au liquide	(-)
Particules	Relatif aux particules	(-)
pp	Relatif aux particules primaires	(-)
P	Relatif à l'échantillon	(-)
sphère	Relatif à la sphère	(-)
S, s	Relatif au solide	(-)
Sa	Relatif au sachet en fibres	(-)
TSS	Relatif au modèle Three Sorption Stage	(-)
vide	Relatif au vide	(-)

INTRODUCTION

La qualité de l'air tant extérieur qu'intérieur est devenue un enjeu de santé publique majeur. En effet, l'air contient de nombreuses substances étrangères provenant de processus naturels (érosion due au vent, tremblements de terre, éruptions volcaniques, etc...) ou d'origine anthropique (activités industrielles, industrie nucléaire, ...) (Rault 1991). La Figure 1 présente une liste de quelques polluants présents dans l'air :

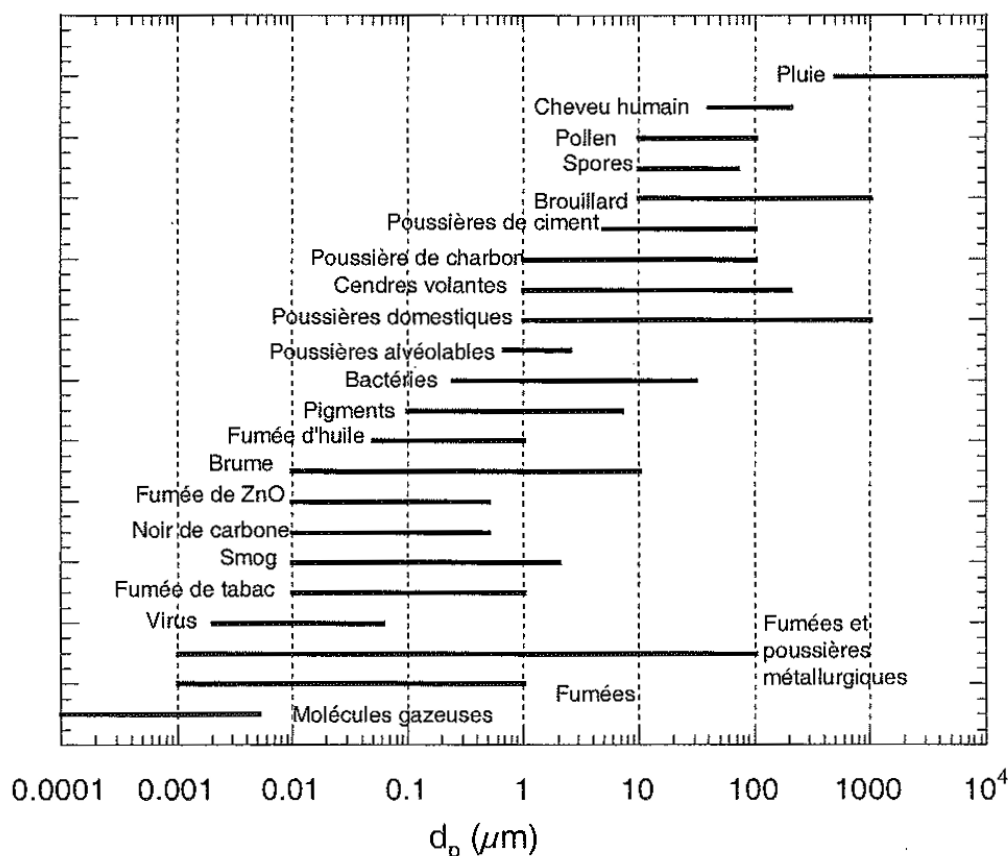


Figure 1 : Nature et granulométrie de quelques impuretés atmosphériques (Rault 1991)

Les nanomatériaux (cf. Lexique), connaissent depuis quelques années un fort développement mondial. Ils offrent à la recherche et à l'industrie des perspectives diverses et variées (Minem 2015). En revanche, de nombreuses situations de travail peuvent exposer les salariés à ces nanoparticules (conditionnement, pesée, usinage, ...).

Si les propriétés biologiques et physico-chimiques de ces particules ultrafines font l'objet de nombreuses publications scientifiques (Hervé-Bazin 2004; Witschger and Fabriès 2005), nous sommes confrontés à un manque de données portant sur les risques toxicologiques potentiellement induits. En effet, la plupart des données proviennent d'études réalisées sur des cellules ou chez l'animal difficilement extrapolable à l'homme. Cependant, un constat peut être tiré de ce type d'étude : à masse équivalente, les nanomatériaux (de dimension inférieure à 100 nm) sont plus toxiques et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que pour des objets microscopiques de nature chimique identique. Ainsi, pour protéger les travailleurs, des moyens de protection individuels et collectifs sont mis en place. Pour ce faire, des filtres à fibres sont généralement introduits dans les circuits de ventilation générale pour capter les particules en suspension dans l'air. Cette mesure vise à éviter (ou du moins réduire au minimum) l'exposition des salariés.

Les performances de ces media filtrants, en termes d'efficacité de collecte et de perte de charge, sont relativement bien documentées lors de leur fonctionnement en conditions standards (humidité et température ambiantes) (Walsh 1996; Japuntich et al. 1997; Penicot 1998). Malheureusement, certaines conditions d'utilisation donnent lieu à un milieu très riche en humidité. Elles peuvent être d'origine naturelle, comme l'augmentation de l'humidité de l'air due aux conditions climatiques (brouillard par exemple). D'autres peuvent être accidentelles comme l'apparition d'une brèche sur une tuyauterie avec relâchement de vapeur, ou encore à cause d'incendies entraînant le déclenchement des « sprinklers », libérant une importante quantité d'eau qui va à son tour se vaporiser pour finir par impacter l'hygrométrie de l'air (Mocho and Ouf 2011).

Si l'on en croit la littérature, peu d'études s'intéressent à l'interaction entre l'humidité de l'air et le dépôt composé de particules collectées à la surface de ces media filtrant. La plupart des résultats disponibles concernent des dépôts de particules microniques. Ces mesures de laboratoire ont montré que la présence d'humidité modifiait fortement le comportement du milieu poreux en termes de perte de charge. Certains auteurs notent une augmentation de perte de charge sous humidité (Ricketts 1991), tandis que d'autres montrent que certaines conditions hygrométriques peuvent être favorables (diminution de perte de charge) (Franklin 1976; Joubert 2009). En revanche, il existe à l'heure actuelle une seule étude expérimentale de variation de perte de charge de milieux nanostructurés sous humidité (Schröter and Poon 2012). Les résultats de celle-ci attestent que l'humidité conduit à une augmentation de la perte de charge du milieu.

Ainsi que ce soit pour les milieux micro ou nanostructurés la littérature manque de données expérimentales. De ce fait, les pistes de travail à envisager concernent l'interaction entre la vapeur d'eau et les particules constitutives de ces milieux. En effet, la structure du gâteau peut être modifiée (notamment en termes de porosité et d'épaisseur) par la sorption des molécules d'eau par les particules constitutives du dépôt. Dans un premier temps, il faudrait pouvoir modéliser l'adsorption et la condensation capillaire de l'eau par ces nanoparticules. Ensuite, il serait intéressant de pouvoir corréler l'évolution de perte de charge aux données calculées par ce modèle. Les enjeux de cette étude sont ainsi de comprendre l'influence de l'humidité sur la perte de charge de milieux poreux nanostructurés pour étendre le domaine de validation des modèles développés. Le but final est de pouvoir simuler les conditions dégradées ou accidentelles de fonctionnement d'installations industrielles.

Dans ce contexte, ce mémoire se compose de trois parties. La première est consacrée à une synthèse bibliographique des phénomènes d'adsorption-condensation et des forces de liaisons interparticulaires sous humidité. Nous proposerons par la suite un modèle d'adsorption-condensation de vapeur d'eau et le confronterons à des isothermes de sorption expérimentales réalisées sur quatre échantillons nanostructurés. Une étude de sensibilité du modèle sera également abordée.

L'objet de la seconde partie est de proposer un état de l'art sur la perte de charge de milieux poreux et notamment de présenter quelques modèles capillaires et particuliers issus de la littérature. Le banc de mesure permettant de mesurer les évolutions de la perte de charge et de l'épaisseur du milieu poreux sous humidité sera ensuite décrit. Ces résultats expérimentaux seront comparés aux modèles de perte de charge auxquels sera incorporé le modèle précédemment développé de façon à prendre en compte les phénomènes d'adsorption et de condensation.

La dernière partie propose une explication des diverses tendances de variation de perte de charge sous humidité observées dans la littérature. Pour ce faire, une analyse rhéologique des poudres humides sous vibrations est proposée.

Enfin, une conclusion permet de récapituler les différents résultats obtenus dans le cadre de cette étude et d'exposer les perspectives à ce travail.

PARTIE A : PHENOMENES D'ADSORPTION - CONDENSATION : CARACTERISATION & MODELISATION

Comme nous l'avons souligné en introduction, le but de cette étude est d'expliquer les phénomènes de variation de perte de charge d'un lit de particules ultrafines traversé par un air humide. Les travaux de Joubert (Joubert 2009) ont permis d'orienter les recherches vers l'interaction entre la vapeur d'eau et les particules constitutives du gâteau. Autrement dit, selon l'auteur, les phénomènes d'incorporation de l'eau par adsorption-condensation seraient responsables de la variation de la perte de charge du milieu.

Ainsi, la présente partie est consacrée dans un premier temps à l'étude bibliographique des phénomènes d'adsorption-condensation. Nous allons décrire, dans un premier temps, le phénomène d'adsorption avant de s'intéresser au phénomène de condensation capillaire. Nous montrerons ensuite que la sorption de l'eau par le dépôt – de par la modification des forces interparticulaires - peut également affecter sa structure interne, notamment en termes de porosité.

La seconde partie de ce chapitre traite de l'aspect modélisation de la masse d'eau condensée entre plusieurs particules supposées sphériques. Le principal avantage de ce modèle est d'être prédictif. Ensuite, en associant ce modèle à une équation représentant l'adsorption multicouche, une équation capable de représenter la masse d'eau sorbée par une poudre est obtenue. Cette dernière est valable sur la totalité de la gamme d'activité de l'eau.

La troisième partie de ce chapitre présente le matériel et les méthodologies employés durant les travaux. Différentes expériences ont été mises en place pour pouvoir mesurer la masse d'eau captée par le milieu poreux. Les isothermes de sorption de quatre échantillons nanostructurés ont également été réalisées.

La quatrième partie expose les résultats obtenus et la comparaison entre ces derniers et le modèle développé. Il est toujours trouvé que le modèle mis au point correspond de façon satisfaisante à la réalité. Une analyse de sensibilité est également proposée afin de déterminer les paramètres influents.

I. ETAT DE L'ART SUR LES PHENOMENES D'ADSORPTION-CONDENSATION

L'air est un mélange gazeux d'une rare complexité. Sa température, sa pression et sa composition peuvent subir des changements temporels et spatiaux en fonction des corps qu'on y rejette ou qu'on y prélève (Duminil 1986). Dans le cas d'un fluide pur, l'état thermodynamique peut être entièrement caractérisé à l'aide de deux grandeurs (pression et température, température et volume, etc...). En revanche, dans le cas d'un mélange, la présence de plusieurs constituants impose la connaissance d'un troisième paramètre pour caractériser l'état thermodynamique. Ainsi, pour caractériser l'air humide, ce troisième paramètre peut être l'une des nombreuses grandeurs utilisées pour définir ce que l'on nomme « humidité ». Il s'agit de la température de rosée, de l'humidité relative, du rapport de mélange, etc... (Crétinon and Blanquart 2007). La définition de ces grandeurs et la façon de les calculer sont abordées dans le lexique.

De plus, lorsque des solides sont mis en contact avec l'air humide (d'humidité relative inférieure à 100 %), ils peuvent capter la vapeur d'eau de deux façons différentes :

- Par adsorption.
- Par condensation capillaire.

Les phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire seront regroupés sous le terme de « sorption ». Nous commencerons donc par présenter l'adsorption, en décrivant les mécanismes et les lois permettant de modéliser ses effets. Ensuite, nous présenterons la condensation capillaire. Pour finir, nous parlerons des forces assurant la cohésion des milieux granulaires et l'influence de l'humidité sur ces dernières.

1. Phénomène d'adsorption

a. Introduction

L'adsorption est un phénomène général qui se produit lorsqu'un solide est mis en contact avec un gaz ou un liquide. Grâce à ses atomes superficiels, le solide va retenir le gaz ou le liquide (Rouquerol et al. 2012). Le solide est appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à sa surface est l'adsorbat. Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre l'adsorbant et l'adsorbat, il s'agit de l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption). Cependant, nous parlerons ici uniquement de l'adsorption physique.

L'adsorption physique correspond au cas où les forces d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant sont faibles. Elles reposent sur les forces de Van der Waals (Gregg and Sing 1991) qui regroupent différentes formes d'interactions : les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye) et les forces de dispersion (forces de London). En règle générale, il est admis que les énergies mises en jeu par les phénomènes de physisorption sont inférieures de deux à trois fois la chaleur latente de vaporisation de l'adsorbat.

On qualifie d'isotherme de sorption une courbe décrivant l'affinité que possède l'adsorbant avec l'adsorbat (noté $v(a_0)$, exprimée en kg/mol ou kg/kg) à une température T donnée en fonction de l'activité a_0 (Jannot 2008) ou encore dans le cas de l'adsorption d'eau, de l'humidité relative de l'air (Iglesias and Chirife 1982)

Les isothermes de sorption sont représentées de manière générale comme suit (Brunauer *et al.* 1938) :

$$v(a_0) = f(a_0) \text{ à } T \text{ constante.}$$

La connaissance et la compréhension de ces isothermes de sorption sont des éléments clés dans un grand nombre de domaines, par exemple, pour le dimensionnement et l'optimisation des équipements de séchage, pour les prédictions de qualité et pour calculer les changements d'humidité qui peuvent se produire pendant le stockage de matériel.

b. Allure générale des isothermes de sorption

Sur la Figure 2 nous avons schématisé une isotherme type dans le cas d'un matériau complexe. Celle-ci possède quatre zones caractéristiques :

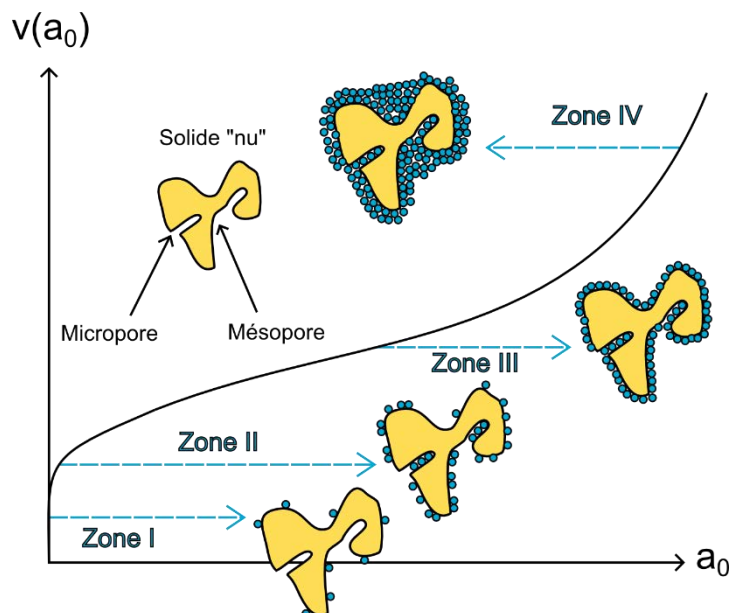


Figure 2 : Allure des isothermes de sorptions.

Zone I : Lorsque l'adsorbat est mis en contact avec l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit dans un premier temps sur les centres les plus actifs de la surface (généralement constitués par les défauts cristallins, des impuretés, etc...). La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que par des études complémentaires et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbat, c'est pour cela que nous parlons d'interactions spécifiques.

Zone II : Quand cette zone est atteinte, l'adsorbat se loge dans les micropores.

Zone III : Cette zone est caractéristique de la constitution d'une monocouche à la surface de l'adsorbant, ce phénomène est dû à l'action des forces de Van der Waals entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles. Lorsque toute la surface est saturée, autrement dit lorsque la totalité de la surface de l'adsorbant est recouverte d'une couche d'adsorbat, le passage à la zone suivante commence.

Zone IV : A mesure que l'humidité relative augmente, la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement. A partir d'une certaine humidité, il est possible d'observer une augmentation plus rapide de la quantité sorbée, qui est liée au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

La température possède une influence sur les isothermes d'adsorption. En effet, classiquement la quantité adsorbée diminue lorsque la température augmente comme l'illustre la Figure 3. Ainsi pour diminuer la quantité adsorbée, on peut soit d'augmenter la température à pression constante soit de diminuer la pression partielle d'adsorbat à température constante.

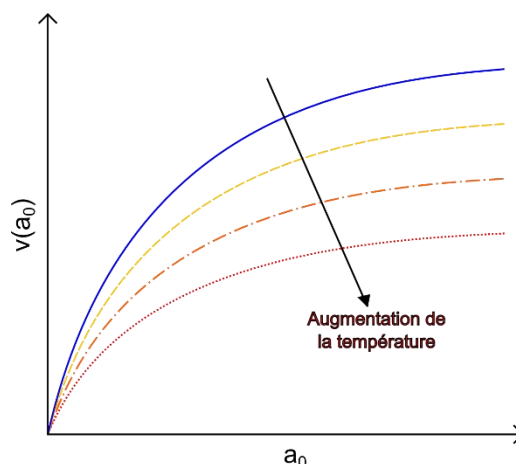


Figure 3 : Influence de la température sur la quantité sorbée.

c. Théories de l'adsorption

Il existe de nombreuses théories permettant d'identifier les mécanismes d'adsorption de l'eau par l'adsorbant (à titre indicatif Van den Berg et Bruin ont classé les soixante-dix-sept modèles les plus connus (Berg and Bruin 1981)). Nous présenterons dans cette partie seulement les modèles les plus utilisés.

i. Théorie de Langmuir

C'est à l'aide de la chimisorption que Langmuir élabore le concept de couche monomoléculaire. Bien qu'initialement appliquée à la chimisorption, on peut également utiliser cette théorie pour décrire des phénomènes de physisorption simples.

Il suppose qu'à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées : l'adsorption est localisée sur les sites qui sont considérés comme étant identiques énergétiquement. En utilisant la théorie cinétique des gaz (la vitesse d'adsorption des molécules est égale à la vitesse de désorption), il propose une équation faisant intervenir la fraction de sites recouverts θ et la pression de la phase gazeuse :

$$\theta = \frac{N_a}{N_s} = \frac{b \cdot a_0}{(1 + b \cdot a_0)} \quad \text{Éq. 1.}$$

Avec :

- θ , le rapport du nombre de molécules adsorbées à la température T , N_a sur le nombre de sites d'adsorptions N_s .
- b , une constante liée à l'énergie d'activation du couple adsorbant/adsorbat étudié.

La représentation graphique de θ en fonction de a_0 , appelée isotherme de Langmuir montre qu'à partir d'une certaine valeur de la pression, la valeur de θ n'évolue plus ($\theta = 1$). Lorsque cette valeur est atteinte, tous les atomes superficiels sont recouverts d'une couche monomoléculaire et ne sont plus utilisables pour une adsorption ultérieure.

ii. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer 1938) utilisèrent la théorie de Langmuir pour décrire quantitativement des isothermes caractéristiques de l'adsorption multicouche. Ils supposèrent que les molécules adsorbées (Figure 4) dans une couche constituent des sites d'adsorption pour une nouvelle couche. Cette hypothèse permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées et conduit à une notion statistique de monocouche.

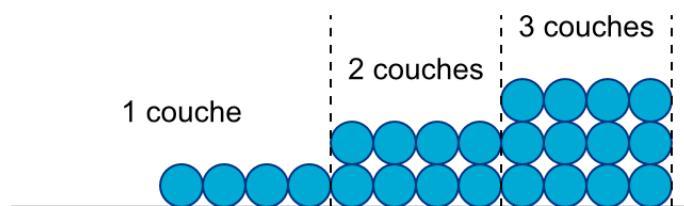


Figure 4 : Schématisation des couches adsorbées à la surface d'un solide.

Les hypothèses sont les mêmes que celles du modèle de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant, l'absence d'interaction entre les molécules adsorbées), mais en supposant qu'à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E_2 est égale à l'énergie de liquéfaction E_l . Dans le cas où le nombre de couches adsorbées a une valeur limitée, l'équation BET s'écrit sous la forme :

$$v(a_0) = \frac{v_{mB} c_B a_0}{(1 - a_0)(1 + (c_B - 1)a_0)} \quad \text{Éq. 2.}$$

Avec :

- v_{mB} , la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir d'une monocouche moléculaire la surface du solide.
- c_B , une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche, l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, la température de l'adsorption et la constante des gaz parfaits, R_g .

Il faut noter que le modèle BET est une équation non-prédictive. En effet, les paramètres v_{mB} et c_B s'obtiennent par ajustement graphique. Pour ce faire, il faut linéariser l'équation 2 sous la forme suivante (Brunauer 1938; Timmermann 1989) :

$$F(BET) : \frac{a_0}{(1 - a_0)v(a_0)} = \frac{1}{c_B v_{mB}} + \frac{c_B - 1}{c_B v_{mB}} a_0 \quad \text{Éq. 3.}$$

L'équation précédente est appelée équation transformée BET et elle doit être linéaire en fonction de a_0 si le postulat BET s'applique.

Cependant et en dépit de ces nombreuses limitations, l'équation BET est toujours utilisée pour calculer la masse d'adsorbat sorbée dans des domaines physico-chimiques divers et variés. Néanmoins, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) ne recommande son utilisation que sur une gamme très restreinte d'activité ($0,05 < a_0 < 0,30 - 0,40$) (Everett 1972). Les résultats de Thys *et al.* (Thys *et al.* 2010) sur lesquels nous avons appliqué l'équation BET confirment ces recommandations (Figure 5) :

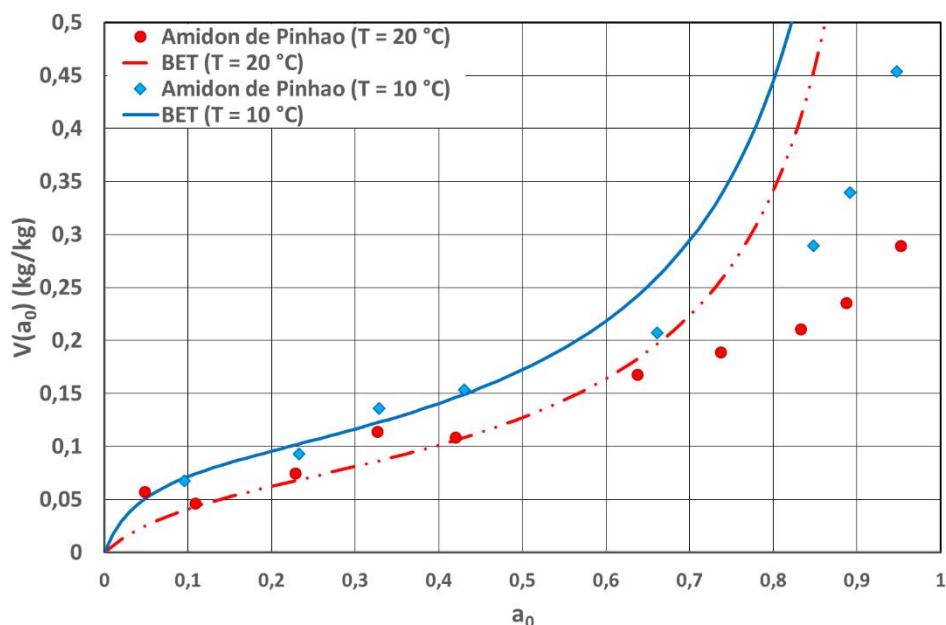


Figure 5 : Exemple d'application du modèle BET pour la sorption de l'eau sur de l'amidon de Pinhao à deux températures différentes. (Thys et al. 2010)

Comme nous pouvons le constater, pour une activité dépassant 0,4, le modèle BET s'éloigne des valeurs expérimentales. C'est ce manque de précision pour représenter des données expérimentales sur la quasi-totalité de la gamme d'activité qui a conduit cette équation à avoir pour principale application la détermination des aires spécifiques. En effet, cette méthode nécessite la connaissance de la capacité monocouche qui peut se déterminer pour les faibles valeurs d'activité. De nombreuses études ont également vu le jour pour corriger les lacunes de cette équation (Gregg and Sing 1991), la plus connue à ce jour est l'équation GAB.

iii. Théorie de Guggenheim, Andersen et de Boer (GAB)

Le terme GAB vient des noms de Guggenheim, Andersen et de Boer qui ont indépendamment amélioré l'équation BET en 1966, 1946 et 1953 respectivement (Guggenheim 1966; Andrade et al. 2011).

Ce modèle, très utilisé dans l'industrie agro-alimentaire, en raison de sa gamme d'activité très étendue ($0,05 < a_0 < 0,8$) est recommandé par the European Project Group COST 90 (Bizot 1983) qui lui a décerné le titre d'équation fondamentale pour la sorption d'eau par des composés alimentaires. Cette équation a également fait ses preuves pour la sorption de gaz (Anderson and Hall 1948; De Boer 1953; Guggenheim 1966), également pour l'adsorption de vapeur, généralement d'eau, par des solutions électrolytes extrêmement concentrées (Stokes and Robinson 1948), des protéines (Gascoyne and Pethig 1977; Grigera and Berendson 1979) et par d'autres matériaux (Grigera and Mogilner 1980).

Le modèle GAB correspond à une amélioration de l'équation BET avec laquelle il partage ses deux constantes (v_{mG} , la capacité d'une monocouche et c_G , la constante énergétique) auxquelles une troisième constante est ajoutée, ce qui explique son extrême versatilité.

L'équation GAB est définie comme suit :

$$v(a_0)_{GAB} = \frac{v_{mG} c_G a_0 k}{(1 - k a_0)(1 + (c_G - 1)k a_0)} \quad \text{Éq. 4.}$$

Avec :

- l'introduction de la constante k représente le fait que l'état de sorption des molécules sorbées dans les couches au-delà de la première est le même tout en étant différent de l'état de liquide pur. Elle correspond à la mesure d'enthalpie libre (potentiel chimique standard) des molécules sorbées entre ces deux états,
- c_G , la constante énergétique, qui correspond à la différence d'énergie entre les molécules de la première couche et celle des couches supérieures,
- v_{mG} : la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ; exprimée dans la même unité que $v(a_0)_{GAB}$.

Dans tous les cas d'adsorption d'eau sur des poudres alimentaires, la constante k doit être inférieure à 1 (Timmermann et al. 2001). Pour $k = 1$, l'équation GAB se réduit à l'équation BET.

Comme l'équation BET, il est possible de déterminer les constantes caractéristiques de l'équation GAB en la linéarisant :

$$F(GAB) : \frac{a_0}{(1 - k a_0)v(a_0)} = \frac{1}{c_G k v_{mG}} + \frac{c_G - 1}{c_G v_{mG}} a_0 \quad \text{Éq. 5.}$$

Les valeurs de k , c_G et v_{mG} se déterminent par ajustement et linéarisation de l'équation GAB sur les valeurs expérimentales. La première partie de l'équation précédente doit être linéaire en fonction de a_0 si la bonne valeur de k est sélectionnée. Ensuite, une fois la constante k obtenue, il est possible de trouver les valeurs des deux autres constantes en traçant la seconde partie de l'équation en fonction de a_0 . Enfin, à partir des valeurs de la pente (noté m_F) et de l'ordonnée à l'origine (p_F) de la droite résultante, v_{mG} et c_G sont calculés comme suit :

$$c_G = \frac{m_F - k b_F}{k b_F} \text{ et } v_{mG} = \frac{1}{m_F - k b_F} \quad \text{Éq. 6.}$$

Cependant, bien que l'équation GAB soit très utilisée, sa plus grande faiblesse réside dans les plus hautes valeurs d'activité où il lui est impossible de traduire correctement les valeurs expérimentales. Pour le démontrer, Timmermann (Timmermann 2003) a réalisé différentes expériences de sorption de H_2O sur du quartz à 25 °C, de diazote (N_2) sur des sphères de verre et de N_2 sur de l'oxyde de titane (TiO_2) à -195 °C :

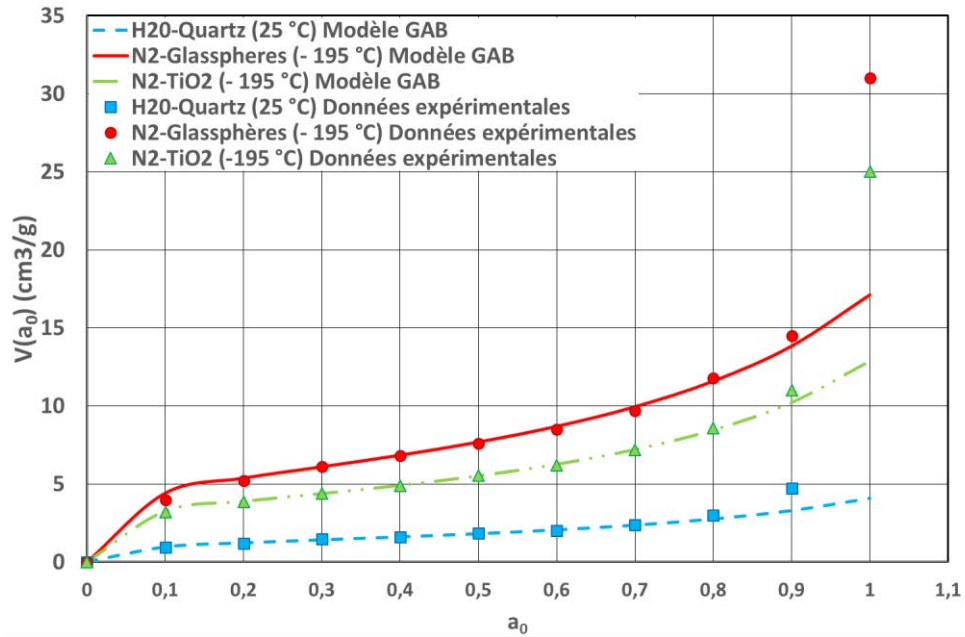


Figure 6 : Comparaison du modèle GAB à différentes données expérimentales. (Timmermann 2003)

Les valeurs des constantes caractéristiques du modèle GAB obtenues par ajustement graphique sont les suivantes :

Tableau 1 : Valeurs des coefficients de l'équation GAB, pour trois cas de sorption de gaz sur des solides.

Gaz/Solide	v_{mG} (cm ³ /g)	c_G	k	Gamme d'activité
H ₂ O/Quartz (25 °C)	1,24 ± 0,05	33,9 ± 9,8	0,70 ± 0,7	0,068 < a_0 < 0,727
N ₂ /Sphères de verre (- 195 °C)	5,18 ± 0,22	51,2 ± 20,2	0,70 ± 0,08	0,061 < a_0 < 0,750
N ₂ /TiO ₂ (- 195 °C)	3,63 ± 0,04	64,0 ± 6,8	0,72 ± 0,02	0,053 < a_0 < 0,790

L'allure des différentes isothermes est sensiblement identique et indépendante des coefficients appliqués, seule la quantité sorbée diffère. Concernant la gamme de validité d'activité, nous remarquons que dans les trois cas, pour une activité supérieure à 0,7-0,8 les valeurs expérimentales s'éloignent de plus en plus des valeurs calculées par la modélisation. Ces déviations indiquent qu'aux plus hautes humidités relatives, la quantité d'adsorbat sorbée par l'adsorbant est plus importante que celle prévue par le modèle GAB. Cet écart s'explique par le fait que pour les plus hautes valeurs d'activité, le mécanisme prédominant devient la condensation capillaire.

iv. Théorie de Timmermann

Timmermann (Timmermann 1989), a modifié l'équation GAB en développant une théorie d'adsorption se décomposant en trois étapes. L'étape I correspond à la formation d'une monocouche, la seconde décrit la formation des couches suivantes où les interactions adsorbat-adsorbant sont faibles. La dernière étape suppose que l'adsorbat formant les dernières couches atteint, selon l'auteur, un état de « liquide pur ». Ce modèle – appelé « Three Sorption Stage (TSS) » diffère de l'équation GAB à l'aide de l'introduction d'une

quatrième constante (issue de l'étape III, notée h_{TSS}) déterminée par ajustement graphique. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$v(a_0)_{TSS} = \frac{v_{mG} \cdot c_G \cdot k \cdot a_0 \cdot H_{TSS} \cdot H'_{TSS}}{(1 - k \cdot a_0)[1 + (c_G \cdot H_{TSS} - 1)k \cdot a_0]} \quad \text{Éq. 7.}$$

$$H_{TSS}(a_0) = 1 + \left(\frac{1 - k}{k} \right) \frac{(k \cdot a_0)^{h_{TSS}}}{(1 - a_0)} \quad \text{Éq. 8.}$$

$$H'_{TSS}(a_0) = 1 + \left(\frac{H_{TSS} - 1}{H_{TSS}} \right) \left(\frac{1 - k \cdot a_0}{1 - a_0} \right) [h_{TSS} + (1 - h_{TSS})a_0] \quad \text{Éq. 9.}$$

Lorsque h_{TSS} tend vers l'infini, H_{TSS} et H'_{TSS} tendent tous les deux vers 1 et l'équation du modèle TSS se réduit à une équation GAB. La principale force de ce modèle est d'être valable sur une large gamme d'activité (entre 0,05 et 0,95), alors que son inconvénient est d'ajouter une autre constante déterminée par ajustement graphique.

d. Détermination de l'épaisseur des couches adsorbées

i. Aire occupée par une molécule adsorbée

Les travaux de Emmett et Brunauer dans les années 1935 (Brunauer and Emmett 1935) ont permis de déterminer l'aire occupée par une molécule à la surface du solide. Les auteurs proposent l'équation suivante :

$$\sigma_m = f \left(\frac{M}{N_A \rho_l} \right)^{2/3} \quad \text{Éq. 10.}$$

Avec :

- f , une constante qui vaut 1,091,
- M , la masse molaire de l'adsorbat,
- ρ_l , la masse volumique de l'adsorbat liquide (en kg/m^3),
- N_A , le nombre d'Avogadro.

ii. Méthode « t » de Lippens et De Boer

La méthode permettant de calculer l'épaisseur t d'une couche multimoléculaire d'adsorbant, se nomme la « méthode t » (t pour *thickness*). Elle a été mise au point par De Boer et Lippens (Lippens and De Boer 1965) et est applicable pour l'adsorption sur des adsorbants solides non poreux (l'aire des pores peut être incluse dans ce calcul à condition que ces derniers soient suffisamment larges pour permettre la formation d'une couche multimoléculaire).

Dans cette méthode, la valeur de l'épaisseur t (en m) de la couche multimoléculaire adsorbée croît à mesure que l'activité augmente. Elle est calculée à partir du nombre N de couches adsorbées et de l'épaisseur e (en m) d'une couche.

$$t = N e \quad \text{Éq. 11.}$$

Les auteurs ont notamment fait l'hypothèse que la couche adsorbée par un kilogramme d'adsorbant est supposée liquide et occupe donc un certain volume (exprimé en m^3/kg) :

$$v_l = \left(\frac{n^a}{m^s} \right) \left(\frac{M}{\rho_l} \right) \quad \text{Éq. 12.}$$

Avec n^a , la quantité d'adsorbat sorbée (en mol), m^s , la masse de l'adsorbant (en kg), ρ_l , la masse volumique de l'adsorbat liquide (kg/m^3) et M la masse molaire de l'adsorbat (en kg/mol).

Grâce à l'équation précédente, nous pouvons obtenir la surface $a(t)$ d'un gramme d'adsorbant recouvert par la couche adsorbée :

$$a(t) = \frac{v_l}{t} \quad \text{Éq. 13.}$$

Chaque couche a la même épaisseur e , donnée par la relation suivante :

$$e = \left(\frac{M}{\rho_l} \right) / (N_A \sigma_m) \quad \text{Éq. 14.}$$

Ainsi, le nombre N de monocouches contenues dans l'épaisseur t peut être calculé par la relation suivante, en divisant la quantité adsorbée par la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche :

$$N = \frac{v(a_0)_{GAB}}{v_{mG}} \quad \text{Éq. 15.}$$

Avec v_{mG} , la capacité monomoléculaire qui est déterminée par linéarisation de la courbe $F(GAB) = f(a_0)$. En combinant les équations 11, 14 et 15, nous obtenons l'équation donnant l'épaisseur t des couches adsorbées :

$$t = \left(\frac{v(a_0)_{GAB} M}{v_{mG} \rho_l} \right) \left(1,091 N_A \left(\frac{M}{\rho_l N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^{-1} \quad \text{Éq. 16.}$$

Comme nous pouvons le constater, il existe un certain nombre de lois permettant de caractériser la masse d'eau adsorbée par un échantillon. Il est également possible de déterminer l'épaisseur des couches adsorbées à la surface de l'échantillon. De plus, en se reportant aux définitions des constantes utilisées par les modèles BET/GAB, il paraît évident que le choix du couple adsorbat/adsorbant va impacter la masse adsorbée. Pour quantifier ces différences, il est important de décrire la classification des isothermes de sorption.

e. Classification des isothermes de sorption

En 1940, Brunauer *et al.* (Brunauer *et al.* 1940) ont classifié l'allure des isothermes d'adsorption physique en fonction de leurs formes et des caractéristiques texturales de l'adsorbant. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être prise en compte bien avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. Ces auteurs ont distingué cinq types d'isothermes d'adsorption physique, c'est cette classification qui a été reprise par l'IUPAC en 1982 (Sing 1982) dans laquelle a été ajoutée une sixième isotherme, à marches, découverte plus récemment :

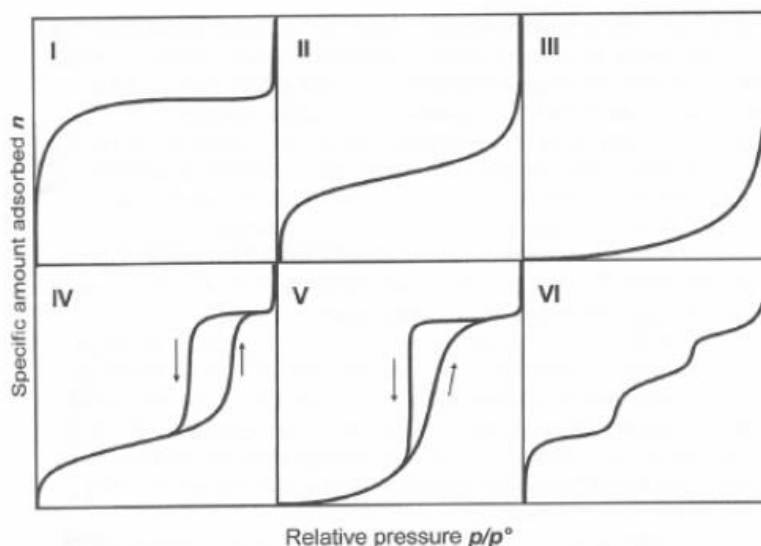


Figure 7 : Classification des isothermes d'adsorption physique. (Sing 1982)

Type I : C'est l'isotherme la plus connue, cette tendance est obtenue par une adsorption monomoléculaire de gaz par un solide possédant uniquement des micropores. Lorsque l'activité se rapproche de 1, il se forme sur la courbe I un aplatissement caractéristique de la saturation de la monocouche. A partir de ce point, l'augmentation de la pression partielle du composé adsorbable ne provoque plus aucun changement.

Type II : Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multicouche, cela signifie que la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Elle est obtenue pour des matériaux non poreux ou macroporeux et tend vers une asymptote verticale lorsque l'activité tend vers 1 (phénomène de condensation capillaire).

Type III : Elle est connue comme étant l'isotherme de Flory-Huggins, semblable au type II, mais dans le cas où l'adsorption des molécules est peu énergétique.

Type IV : Cette isotherme est semblable à celle de type BET pour les basses pressions. Aux hautes pressions, un palier de saturation se produit. Cela correspond à un milieu mésoporeux dans lequel s'est produite une condensation capillaire. Ce type de phénomène n'est pas totalement réversible (d'où l'apparition d'une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption).

Type V : C'est le même type d'isotherme que celui de type IV, mais dans le cas où l'adsorption des molécules est peu énergétique. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type VI : Cette isotherme est caractéristique d'un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres (observés sur des surfaces très homogènes).

A titre indicatif, les deux isothermes les plus couramment rencontrées dans le domaine des produits alimentaires sont ceux de type II et III (Mathlouthi and Rogé 2003; Blahovec and Yanniotis 2009).

Cette partie nous a permis de décrire le phénomène d'adsorption des molécules à la surface de solides. Ce mécanisme va se traduire par une augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'eau formée autour des particules. Ce processus est bien entendu proportionnel à la teneur en eau de l'air et est d'autant plus important que l'affinité du milieu avec l'eau est grande (traduit par les constantes c_G/c_B et v_{mG}/v_{mB} du modèle GAB). Cependant, si nous nous reportons à la classification des isothermes, il s'en dégage un constat : pour certains types d'isothermes, il est impossible de calculer entièrement la quantité d'eau retenue

par l'échantillon à l'aide des lois d'adsorption. En effet, dans les hautes régions d'activité, la masse d'eau condensée devient majoritaire. Le prochain paragraphe a donc pour but de décrire ce phénomène ainsi que les paramètres l'influençant.

2. Condensation capillaire

Dans un tube capillaire (Rouquerol et al. 2012) contenant un liquide en présence de sa vapeur, il y a la formation d'un ménisque due à la résultante non nulle des forces liées à la tension interfaciale entre les différentes interfaces (solide/liquide, liquide/gaz, solide/gaz). Lorsque le liquide mouille les parois du capillaire (lorsque l'angle de contact formé entre le liquide et le solide est inférieur à 90°), un gaz se condense à une pression de vapeur P inférieure à la pression de vapeur saturante P° . C'est ce qu'on appelle le phénomène de condensation capillaire.

Il est important de souligner que les phases liquide et gazeuse doivent être à l'équilibre thermodynamique. Autrement dit, les potentiels chimiques d'un composé donné, dans l'une et l'autre phase sont supposés égaux. Dans le cas de l'eau pure en équilibre avec sa vapeur on a :

$$\mu_L(T, P_L) = \mu_G(T, P_G) \quad \text{Éq. 17.}$$

En exprimant ensuite le potentiel de l'eau liquide sous la forme d'un développement limité du premier ordre et en décomposant le potentiel chimique de la phase gazeuse en supposant le gaz comme parfait :

$$\mu_L(T, P^\circ) + (P_L - P^\circ) \cdot \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P} \right)_T = \mu_G(T, P^\circ) + R_g T \cdot \ln \frac{P_G}{P^\circ} \quad \text{Éq. 18.}$$

Avec, par définition :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \vartheta_L = \frac{1}{\widehat{\rho}_L} \quad \text{Éq. 19.}$$

Avec ϑ_L , le volume spécifique de l'eau, $\widehat{\rho}_L$ est sa densité volumique, P° est la pression de vapeur saturante correspondant à l'équilibre liquide-gaz pour une interface plane à la température T. Enfin, R_g est la constante des gaz parfaits.

Lorsque la saturation est atteinte, on a :

$$\mu_L(T, P^\circ) = \mu_G(T, P^\circ) \quad \text{Éq. 20.}$$

Ensuite, en supposant que la phase liquide a subi une variation plus importante que la phase gazeuse, par rapport à l'état de saturation :

$$|P_L - P^\circ| \gg |P_G - P^\circ| \quad \text{Éq. 21.}$$

Supposons également que le liquide est incompressible (l'approximation est correcte étant donné que la vitesse du liquide est quasi-nulle), ainsi, il vient :

$$(P_L - P^\circ) = \widehat{\rho}_L \cdot R_g \cdot T \cdot \ln \frac{P_G}{P^\circ} \quad \text{Éq. 22.}$$

L'approximation réalisée sur les pressions, permet de remplacer le terme $(P_L - P^\circ)$ par $(P_L - P_G)$ dans l'expression précédente :

$$\ln \frac{P_G}{P^\circ} = \frac{\vartheta_L \cdot (P_L - P_G)}{R_g \cdot T} \quad \text{Éq. 23.}$$

En utilisant l'équation de Laplace (cf. Lexique) nous obtenons la loi de Kelvin :

$$\ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \vartheta_L}{r_K \cdot R_g \cdot T} \quad \text{Interface sphérique} \quad \text{Éq. 24.}$$

$$\ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{-\sigma \cdot \vartheta_L}{r_K \cdot R_g \cdot T} \quad \text{Interface cylindrique} \quad \text{Éq. 25.}$$

Avec r_K , le rayon de courbure du ménisque liquide. Le signe négatif devant cette équation vient du fait que le rayon de Kelvin est compté négativement dans l'équation de Laplace. Il est possible de reformuler comme suit :

$$r_k = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \vartheta_L}{\ln(a_0) \cdot R_g \cdot T} \quad \text{Interface sphérique} \quad \text{Éq. 26.}$$

$$r_k = \frac{-\sigma \cdot \vartheta_L}{\ln(a_0) \cdot R_g \cdot T} \quad \text{Interface cylindrique} \quad \text{Éq. 27.}$$

Ainsi, la loi de Kelvin peut s'interpréter de la façon suivante : pour une activité donnée (*i.e.* une humidité donnée), tous les pores de dimension inférieure à r_k seront entièrement remplis de liquide.

a. Influence de la température

La Figure 8 montre l'influence de l'activité sur le rayon minimum du pore dans lequel peut se condenser la vapeur pour deux températures différentes :

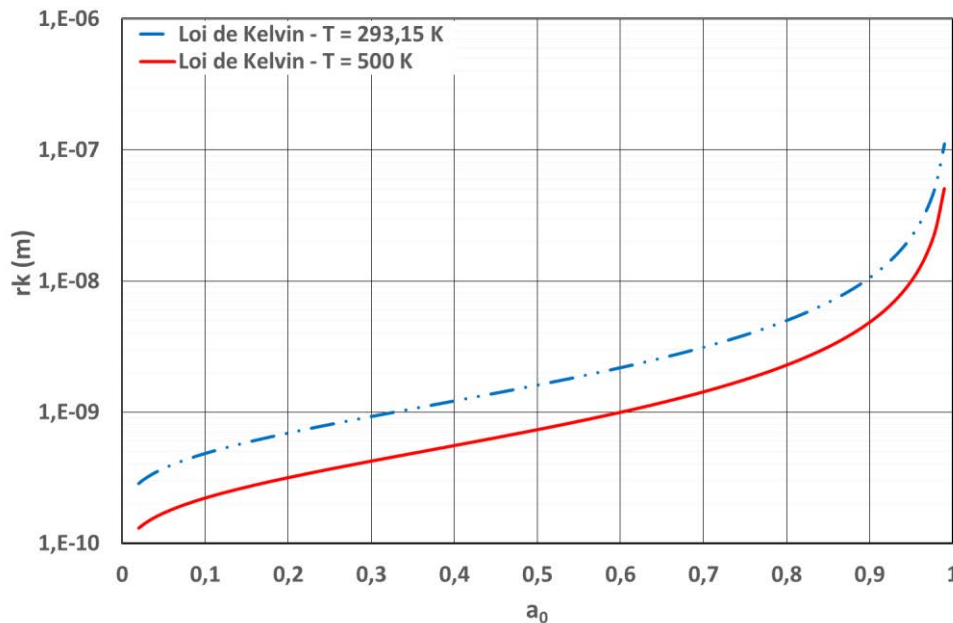


Figure 8 : Rayon de pore en fonction de l'activité en eau pour deux températures différentes.

Ainsi, une augmentation de la température permet de condenser la vapeur d'eau dans des pores de plus petites dimensions. Cependant, un changement de presque 200 °C n'entraîne pas d'importantes variations. En effet, entre 500 et 293,15 K la différence dans la dimension du pore n'excède pas quelques nanomètres pour une activité inférieure à 0,9.

Un autre paramètre impactant la quantité d'eau condensée est le nombre de coordination (également appelé coordinence ou nombre de points de contact). Il correspond au nombre de contacts qu'a une particule avec ses voisines. En effet, quand plusieurs particules sont en contact, l'espace interparticulaire peut être considéré comme un pore à part entière.

b. Nombre de coordination pour des sphères

Pour exprimer cette grandeur, nous allons dans un premier temps, examiner la structure d'empilement de sphères égales en dimension. Nous supposons que ces empilements sont stables et nous négligerons la possibilité de cohésion entre les particules pour former des pontages. Enfin, nous listerons les relations développées dans la littérature qui permettent d'exprimer ce nombre de points de contacts pour un arrangement aléatoire de sphères.

i. Arrangement en deux dimensions (2D) :

Deux cas spécifiques peuvent être identifiés :

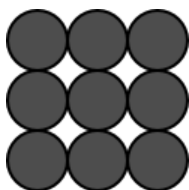


Figure 9 : Arrangement en couche carrée.

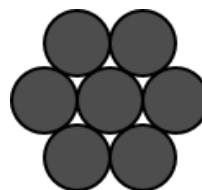


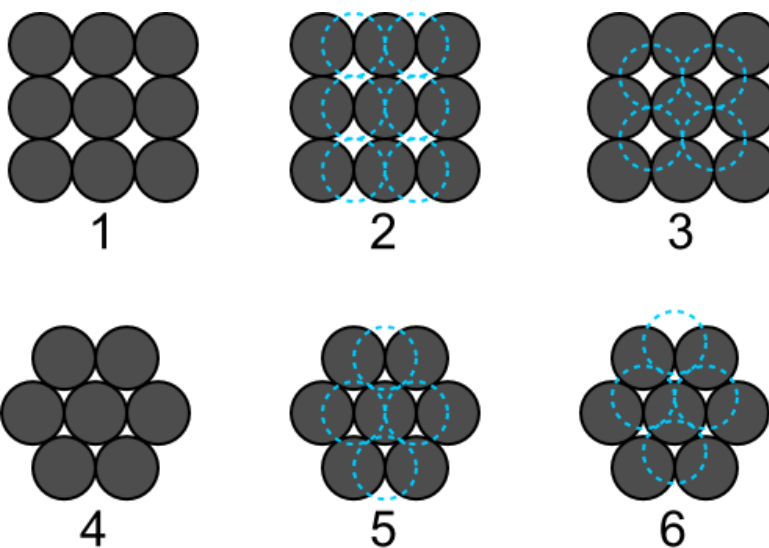
Figure 10 : Arrangement en couche triangulaire.

L'arrangement en couche carrée et triangulaire possède des compacités de 0,785 et 0,907 soit, des porosités de 0,215 et 0,093.

L'arrangement en couche triangulaire possède une compacité $\alpha = 0,907$ soit, une porosité de $\varepsilon = 0,093$.

ii. Empilement en trois dimensions (3D) :

Pour passer en empilement 3D, il suffit d'assembler les deux couches décrites précédemment de trois façons différentes. Tout d'abord, en posant une couche sur l'autre (cas n°1 et n°4), ou en déplaçant linéairement une des couches pour que les sphères se logent dans les creux entre deux autres sphères (cas n°2 et n°5) ou en appliquant un déplacement latéral, pour que les sphères se placent dans les creux entre un groupe de sphères (cas n°3 et n°6) :



----- Couche supérieure

Figure 11 : Schéma des différents empilements en trois dimensions possibles. (Pietsch 2008)

Tableau 2 : Etude des différents empilements 3D.

Arrangement géométrique		Porosité (ε)	Coordinnence (Z)	Z. ε
Couches cubiques	Cubique (1)	0,476	6	2,856
	Orthorhombique (2)	0,395	8	3,16
	Décalé (3)	0,260	12	3,12
Couches triangulaires	Tétraédrique (4)	0,395	8	3,16
	Tétraédrique sphéroïdal (5)	0,302	10	3,02
	Tétraédrique décalé (6)	0,260	12	3,12

En observant le Tableau 2, listant les différents types d'arrangement, nous constatons que les empilements n°2 et n°4 ont les mêmes caractéristiques, ainsi que les cas n°3 et n°6. Ce constat nous montre que l'inventaire des empilements possibles se limite à quatre cas. De plus quelques observations générales peuvent être tirées de ce tableau :

- La porosité est indépendante de la taille des particules (pour des particules monodispersées).
- La porosité peut varier de 26% à 48%.
- Le nombre de coordination est compris entre 6 et 12.
- Le produit de la coordinnence par la porosité vaut environ 3,07 ; ce qui s'approche du nombre π .

Plusieurs relations reliant la coordinnence Z à la porosité ε sont disponibles dans la littérature, nous citerons ici celles de Smith (cité par Manegold, 1955) Meissner (Meissner et al. 1964) et enfin celle de Ridgway et Tarbuck (Ridgway and Tarbuck 1968) (Tableau 3) :

Tableau 3 : Définition du nombre de coordination en fonction de la porosité du milieu.

Référence	Equation	Validité en porosité
Smith (1955)	$Z = \pi/\varepsilon$	$0,2595 \leq \varepsilon \leq 1$
Meissner et al. (1964)	$Z = 2 \exp(2,4 (1 - \varepsilon))$	$0,2595 \leq \varepsilon \leq 1$
Ridgway et Tarbuck (1968)	$Z = 13,8 - \sqrt{232 \varepsilon - 57}$	$0,2595 \leq \varepsilon \leq 1$

Comme nous pouvons le constater, la relation de Smith correspond aux observations faites précédemment, à savoir, que pour des réseaux cristallins constitués de particules parfaitement sphériques, le produit de la porosité par la coordinnence vaut environ π . La relation de Ridgway & Tarbuck concerne quant à elle des sphères arrangées aléatoirement en lit et pour finir l'équation de Meisner *et al.* décrit la coordinnence pour des agglomérats d'oxyde de zinc. La Figure 12 représente l'évolution de la coordinnence en fonction de la porosité pour les trois expressions citées :

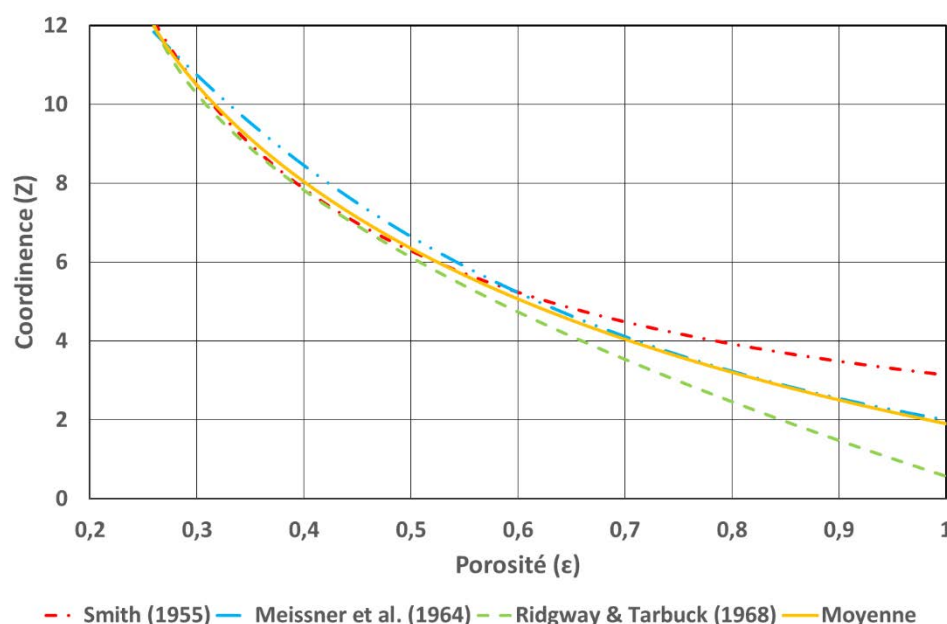


Figure 12 : Représentation graphique de la coordination en fonction de la porosité du milieu pour des sphères.

Cette figure nous montre que pour des faibles valeurs de porosité (comprises entre 0,25 et 0,6) la coordination estimée par les différentes corrélations reste proche. Néanmoins, pour des valeurs plus importantes de la porosité, le nombre de coordination est quatre fois plus important pour Smith que pour Ridgway & Tarbuck (Henry 2013). Le calcul de la coordination moyenne laisse penser que l'équation développée par Meissner *et al.* présente un bon compromis entre le modèle de Smith et celui de Ridgway & Tarbuck.

Les derniers paragraphes nous ont permis d'appréhender la notion d'adsorption et de condensation capillaire. Nous avons pu constater que l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant influence la masse d'eau adsorbée. Le nombre de point de contact est aussi un des paramètres importants pour appréhender le phénomène de condensation capillaire. En effet, l'eau peut se condenser dans les petites cavités formées par la réunion de deux ou plusieurs particules.

Dans la partie suivante, nous allons aborder la notion de forces interparticulaires et montrer l'impact de l'humidité sur ces dernières. Cela va se traduire par une modification structurelle du milieu que nous analyserons également.

3. Interactions de l'air humide sur le milieu poreux

a. Modification des forces de liaisons

Deux particules mises en contact sont soumises à trois forces :

- Les forces capillaires.
- Les forces de Van der Waals.
- Les forces électrostatiques.

Les forces capillaires sont dues à la vapeur d'eau condensée à la surface de chaque particule. Les forces de Van der Waals sont des forces attractives et se produisent lorsque deux particules sont séparées d'une faible distance. Les forces électrostatiques dépendent des charges portées par les particules. Dans un milieu granulaire il y a une répartition des

charges des deux signes. Etant donné que les particules ont tendance à se réorienter entre elles de manière à minimiser l'énergie électrostatique, il y a toujours une interaction électrostatique attractive entre les particules. Cependant, il est généralement admis que pour des poudres neutres et sèches, les forces électrostatiques sont négligeables devant les forces de Van der Waals (Castellanos 2005).

i. Forces de Van der Waals

Des forces attractives existent entre des atomes ou des molécules neutres qui sont séparées par une distance importante comparée à leur propre dimension. Ces forces sont appelées forces de Van der Waals et diminuent quand la distance entre les particules augmente. Elles sont liées à une polarisation transitoire des atomes ou des molécules qui vont agir sur leurs voisins pour produire des fluctuations spontanées (Nienow et al. 1997). Ces fluctuations sont attractives et sont décrites par les formules de Keesom, Debye et London, mais sont usuellement regroupées sous le terme de forces de Van der Waals.

Forces de Keesom : Elles résultent d'une interaction entre dipôles permanents. Ce sont des forces qui sont principalement liées à l'électronégativité et apparaissent entre au moins deux molécules polaires. Ce sont ces caractéristiques qui leur ont valu le nom de force « dipôle-dipôle ». (Israelachvili 2011)

Forces de Debye : Le champ créé par un dipôle permanent va créer un moment dipolaire sur un atome ou une molécule non-électronégative.

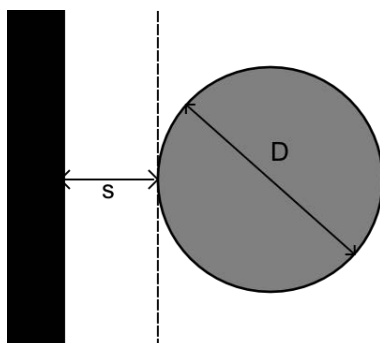
Forces de London : Egalement appelées forces de dispersion, elles représentent dans la plupart des cas la plus grande composante des forces de Van der Waals. A cause des fluctuations de moment dipolaire des molécules, la densité électronique de ces molécules ne sera pas équitablement répartie. Ces variations vont créer un moment dipolaire qui va interagir avec les moments dipolaires induits des molécules voisines.

Il existe deux approches pour le calcul des forces d'attraction de Van der Waals (Brown and Brown 1993):

- L'approche microscopique mise au point par Bradley (1932) et Hamaker (1937)
- L'approche macroscopique développée par Lifshitz (1956)

L'approche microscopique a été développée à partir de l'étude des interactions entre atomes de même nature et en fonction de la polarisabilité des atomes. En considérant l'additivité des interactions de chaque molécule, Bradley et Hamaker ont pu calculer la force d'interaction globale dans le cas de surfaces lisses et indéformables.

Le premier cas concerne l'expression de la force de Van der Waals pour une particule sphérique en interaction avec un plan :



$$F_{VdW} = \frac{A D}{12 s^2}$$

Avec A la constante de Hamaker (exprimée en Joules)

Figure 13 : Schématisation d'une sphère et un plan séparée d'une distance s.

Le second cas concerne les interactions entre deux sphères de diamètres différents :

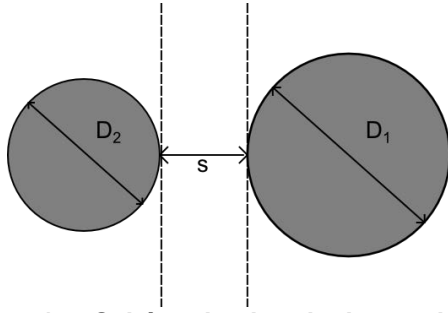


Figure 14 : Schématisation de deux sphères séparées d'une distance s.

$$F_{vdw} = \frac{A D'}{24 s^2}$$

Avec D' , le diamètre composé :

$$D' = 0,5 \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right)$$

L'extension de la théorie de Van der Waals pour le passage de l'état microscopique à l'état macroscopique (celui de poudres) a été réalisé pour la première fois par Lifshitz en 1956 (Lifshitz 1956). Ce dernier a proposé une relation permettant de calculer les forces d'interactions (noté F_{vdw}) entre une sphère et une surface plane :

$$F_{vdw} = \frac{\bar{h}\bar{w}.D}{16.\pi.s^2} \quad \text{Éq. 28.}$$

Avec $\bar{h}\bar{w}$ qui est la constante de Lifshitz-Van der Waals, exprimée en Joules, qui dépend de la constante de Hamaker :

$$\bar{h}\bar{w} = \frac{4\pi A}{3} \quad \text{Éq. 29.}$$

Ici $\bar{h} = h_p/2\pi$ (avec h_p , la constante de Planck = $6,626.10^{-34}$ J.s⁻¹) et $\bar{w}$, la fréquence moyenne du spectre d'absorption.

L'équation donnant la force d'interaction entre une sphère et une surface plane peut être modifiée afin d'obtenir la force qui s'exerce entre deux sphères de rayon R_1 et R_2 :

$$F_{vdw} = \frac{\bar{h}\bar{w}}{8\pi s^2} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad \text{Éq. 30.}$$

Comme nous pouvons le constater si les deux sphères sont de tailles égales, la force d'attraction entre deux sphères est seulement deux fois plus faible que pour l'interaction entre une sphère et une surface plane.

Notons qu'il existe une distance limite s_F de validité des forces de Van der Waals. En effet, lorsque la distance de séparation entre les particules sphériques est supérieure à s_F , les forces de Van der Waals vont uniquement supporter le poids d'une particule. Il est possible d'obtenir cette distance critique à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{\bar{h}\bar{w}}{8\pi s_F^2} R = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s g \quad \text{Éq. 31.}$$

En remplaçant $\bar{h}\bar{w}$ par sa valeur habituellement rencontrée (= $2,1.10^{-19}$ pour une constante de Hamaker de l'ordre de 5.10^{-20} (Hinds 1999)) il est possible d'obtenir un ordre de grandeur pour cette distance critique s_F :

Tableau 4 : Valeur de la distance s_F pour différentes valeurs de rayon de particules et de masses volumique.

R (μm)	s_F ($\text{\AA}$)	
	$\rho_s = 1 \text{ g/cm}^3$	$\rho_s = 20 \text{ g/cm}^3$
1	4500	1000
10	450	100
100	45	10

Les valeurs du Tableau 4 mettent clairement en évidence que la distance critique augmente avec la taille des particules et qu'elle diminue pour une masse volumique plus importante (pour un rayon de particule donnée).

L'augmentation de l'humidité de l'air modifie les forces de Van der Waals (Nienow et al. 1997). En effet, si l'on considère que la formation de la couche adsorbée accroît les dimensions des particules, la distance s les séparant va diminuer et donc accentuer les forces de Van der Waals, et ce, proportionnellement à l'augmentation de l'humidité relative de l'air.

ii. Forces capillaires

A mesure que l'humidité de l'air augmente, des ponts capillaires se forment entre les particules. Ces ponts augmentent les forces de liaison entre les particules, ce qui donne à la poudre une nature cohésive (Nienow et al. 1997). Un pont capillaire sera stable si et seulement si la tendance de l'eau à s'évaporer sera égale à la tendance à ce que la vapeur d'eau se condense à l'intérieur. Cet équilibre s'exprime à l'aide de la loi de Kelvin (Lassin et al. 2001).

La force de liaison due à l'humidité est composée de deux composantes capillaire et visqueuse, le terme capillaire découle de la tension superficielle du liquide et de la différence de pression qui s'exerce de part et d'autre du pont capillaire tandis que le terme visqueux vient de l'écoulement du liquide à l'intérieur du pont capillaire. Le terme visqueux devient important uniquement si la viscosité du fluide est élevée. Dans le cas d'empilement de particules parcouru par de l'air humide ou dans le cas d'un empilement contenu dans un liquide créant un angle de contact nul ou faible, il a été reporté que la viscosité du liquide et donc la force visqueuse est négligeable devant le terme capillaire (Feng and Yu 1998). De nombreuses théories ont été proposées pour déterminer la force de capillarité. Pour des sphères de surface lisse, il a été confirmé que l'approche proposée par Fisher (cité par Chen *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2002) permet d'exprimer cette force avec une erreur inférieure à 14 %. Afin d'exprimer la force capillaire, il est nécessaire de pouvoir déterminer ses deux composantes (la première est due à la tension superficielle du liquide, notée F_1 , et la seconde découle de la différence de pression qui existe de part et d'autre du pont capillaire, appelée F_2) :

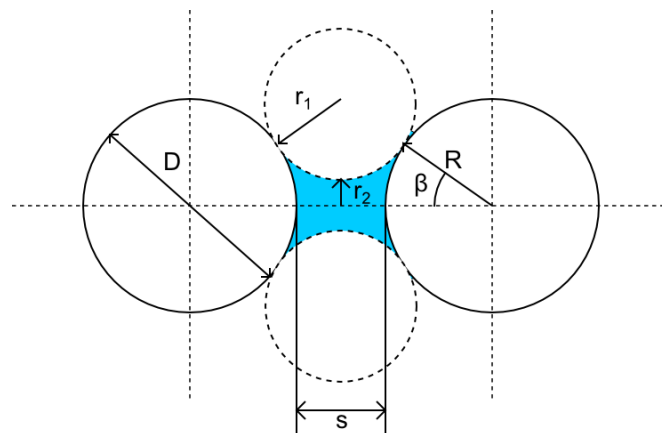


Figure 15 : Schématisation de l'eau condensée entre deux sphères de rayon R séparées par une distance s.

La force capillaire peut être exprimée à l'aide de la tension superficielle du liquide γ , du rayon d'une sphère R (ou de son diamètre D), de l'angle de remplissage β , de la séparation entre les sphères s et du rapport s' ($= s/D$) :

$$F_{cap} = F_1 + F_2 \quad \text{Éq. 32.}$$

$$F_{cap} = 2\pi\sigma r_2 + \pi r_2^2 \sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Éq. 33.}$$

Avec :

$$r_1 = R \left[\frac{(1+s')}{\cos \beta} - 1 \right] \text{ et } r_2 = R \left[1 + (1 + s') \tan \beta - \frac{(1+s')}{\cos \beta} \right] \quad \text{Éq. 34.}$$

Toujours dans le cas de sphères, la composante F_2 décroît au fur et à mesure que le pont capillaire se forme. Ceci est dû au fait que la valeur de ΔP (d'après la loi de Laplace, cf. Lexique) décroît plus vite par rapport à l'augmentation du volume du pont capillaire (et donc de r_2). La composante F_1 quant à elle augmente proportionnellement au volume du pont capillaire (proportionnelle à r_2).

La Figure 16 représente les valeurs de R_f (qui correspond au ratio entre la force capillaire créée par un pont liquide F_{cap} et la force de gravité que subit une seule particule F_g) en fonction de l'angle de mouillage β (proportionnel à l'activité ou encore à l'humidité relative) pour des billes de verre de 1 μm de diamètre et pour différentes distances de séparation s entre sphères:

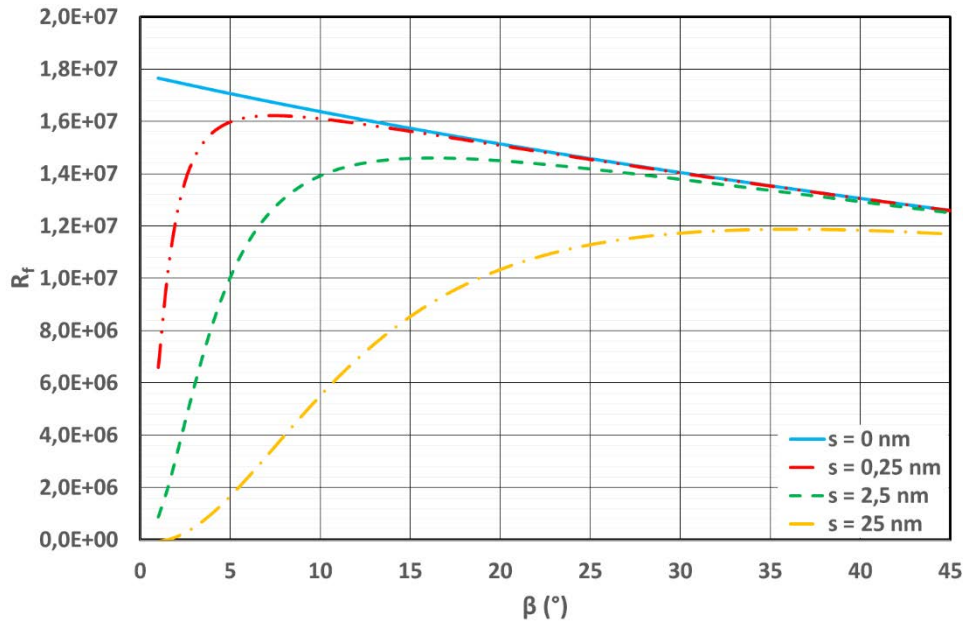


Figure 16 : Graphique représentant le ratio R_f en fonction de l'angle de remplissage β pour différentes distances de séparation s (en m) entre les deux particules de verre de 1 μm de diamètre.

Comme nous pouvons le constater, pour une distance de séparation entre particules définie, le ratio R_f (assimilable à la force capillaire étant donné que la force de gravité est constante) augmente au fur et à mesure que l'angle de remplissage croît (et donc que l'humidité relative augmente) jusqu'à un maximum avant de décroître ; et pour un angle de remplissage donné, la force de capillarité est d'autant plus faible que la distance entre particules est importante.

iii. Forces électrostatiques

Des expériences menées par Coulomb en 1785 ont permis de démontrer que : « La force d'interaction entre deux objets électrisés ponctuels est inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare ». En maintenant la distance qui les sépare constante et en remplaçant un des deux objets par un autre, Coulomb a constaté que : « La force était proportionnelle à la charge portée par les deux objets » (noté q pour le premier et q' pour le second). De ce fait la force électrostatique d'interaction entre deux particules sphériques s'exprime comme suit :

$$F_{\text{él}} = k_0 \cdot \frac{q \cdot q'}{s^2} \quad \text{Éq. 35.}$$

Avec :

- $F_{\text{él}}$, la force d'interaction électrostatique exprimée en N.
- s , la distance séparant les deux particules, exprimée en m.

Dans le système S.I, l'unité de charge est le Coulomb et la charge d'un électron est égale à :

$$e_c = 1,16 \cdot 10^{19} \text{ C} \quad \text{Éq. 36.}$$

La constante k_0 est égale à (dans le vide) :

$$k_0 = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \quad \text{Éq. 37.}$$

Avec ϵ_0 , qui est appelée permittivité absolue du vide et qui vaut :

$$\epsilon_0 = \frac{1 \cdot 10^{-9}}{36 \cdot \pi} \text{ soit } k_0 = 9 \cdot 10^9 \quad \text{Éq. 38.}$$

De ce fait, le module de la force d'interaction électrostatique est égal à :

$$F_{\text{él}} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q \cdot q'}{s^2} \quad \text{Éq. 39.}$$

Il faut noter que dans un milieu autre que le vide, la constante k s'exprime différemment :

$$k = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad \text{Éq. 40.}$$

ϵ_r est appelée permittivité relative du milieu correspondant est égale à 1,00058 dans l'air et 80 dans l'eau pure. Ainsi, nous pouvons déduire que l'augmentation de l'humidité relative de l'air va entraîner une augmentation de la permittivité relative du milieu, ce qui va diminuer la valeur de k , et finalement les forces de liaisons électrostatiques pour un état de charge donné des particules.

b. Modification de la porosité du milieu

Les travaux de Feng et Yu (Feng and Yu 2000) ont permis d'établir la relation qui existe entre la porosité d'un milieu granulaire et le ratio R_f . La relation obtenue par les auteurs est applicable pour un lit de particules de taille identique et de forme sphérique de diamètre compris entre 250 et 6000 μm :

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{l0} = 0,0155 (Z \cdot R_f)^{0,310} \quad \text{Éq. 41.}$$

Où ε_{i0} est la porosité initiale du lit de particules, R_f est le ratio défini dans la partie précédente et Z , la coordonnée du réseau calculée par l'expression de Meissner (Meissner et al. 1964). Cependant, le principal inconvénient de cette relation réside dans le calcul de la coordonnée du milieu qui est intrinsèquement lié à la porosité. Ainsi, à moins de déterminer de façon expérimentale la coordonnée de ce milieu, il est impossible d'utiliser cette relation pour des raisons évidentes. Pour pallier cet inconvénient, les auteurs ont mis au point une autre relation qui se base sur le calcul de la porosité entre deux sphères (et donc pour une coordonnée de 1) :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_{i0} = 0,0283 R_f^{0,295} \quad \text{Éq. 42.}$$

Le principal avantage de cette équation est de pouvoir exprimer de façon simple l'évolution de la porosité du milieu en fonction de l'angle de remplissage (que nous retrouvons dans l'expression de R_f), tandis que son principal inconvénient est de n'être valable que pour des particules de grande dimension. En effet, étant donné que le poids d'une particule nanostructurée est négligeable, le ratio R_f sera très grand. Par conséquent, le calcul de porosité peut, selon cette loi, dépasser 1, ce qui n'a pas de sens. Malheureusement aucune autre option n'est proposée par les auteurs pour étendre la gamme de validité de cette loi. La figure suivante représente la variation de porosité en fonction de l'angle de remplissage pour des billes de verre de 1 mm de diamètre.

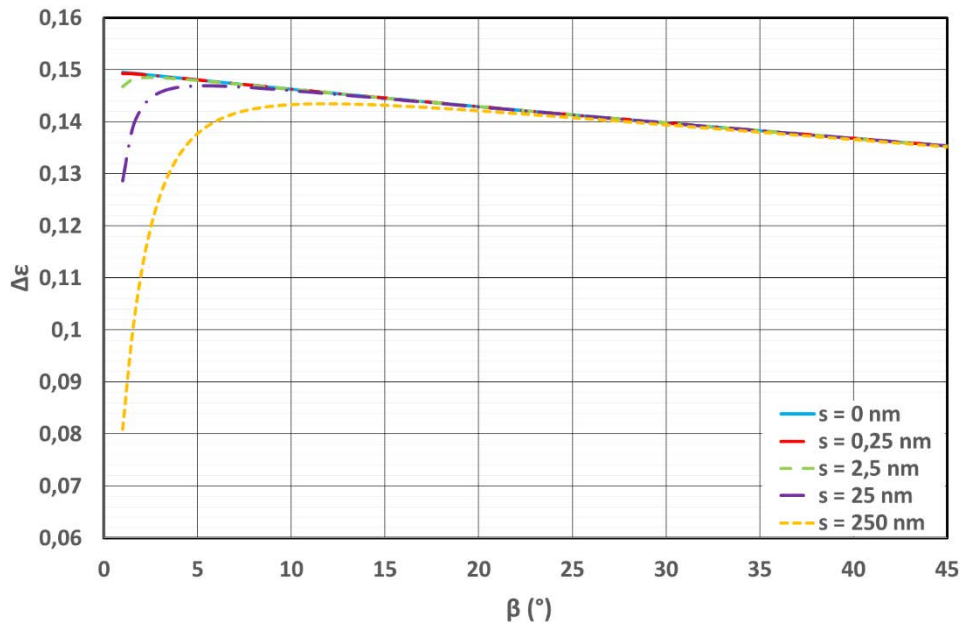


Figure 17 : Graphique représentant la variation de porosité en fonction de l'angle de remplissage β pour différentes distances de séparation s (en nm) entre les deux particules de verre de 250 μm de diamètre.

D'après le graphique ci-dessus, nous remarquons que l'augmentation de l'angle de remplissage (i.e. du volume du pont capillaire) va entraîner dans un premier temps une croissance rapide de la porosité du milieu, et dans un second temps une diminution lente. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que l'accroissement de la quantité de liquide va mouiller les particules, ce qui aura pour effet de créer une force capillaire plus importante. Cependant, après un point critique, l'apparition d'eau ne va plus affecter de façon significative la force capillaire. Si la quantité de liquide captée devient supérieure à cette valeur, la force capillaire peut s'atténuer (Schubert 1984) et la porosité correspondante va diminuer.

Cette partie a mis en évidence l'interaction entre l'air humide et les particules qui constituent le milieu poreux. Il en ressort tout d'abord que les trois principales forces de liaisons

peuvent être influencées par l'humidité. En effet, la force dite capillaire va – sous effet de l'accroissement de l'humidité - augmenter jusqu'à atteindre un maximum, puis décroître sur toute la gamme d'humidité restante. Les forces de Van der Waals vont s'amplifier proportionnellement à la couche d'eau formée à la surface des particules. Enfin, les forces d'adhésions électrostatiques seraient uniquement affectées par la modification des propriétés structurales de l'air qui vont provoquer une augmentation de la permittivité du milieu.

Par ailleurs, la première partie de ce paragraphe a permis de présenter les phénomènes d'adsorption-condensation. Les principales théories ont également été présentées. Il en ressort qu'il existe à l'heure actuelle peu d'études permettant de modéliser la sorption d'eau par des nanoparticules. Ce constat s'explique par l'importance du phénomène de condensation capillaire pour ce type de milieu. En effet, une forte masse d'eau peut se condenser dans l'espace interparticulaire formé par la réunion de ces particules.

Ainsi, pour essayer de modéliser la masse d'eau sorbée sur la quasi-totalité de la gamme d'activité et limiter l'ajout de constantes d'ajustement, un nouveau modèle a été développé. Il correspond en fait à la réunion de l'équation GAB et d'une nouvelle équation de condensation. Pour obtenir cette dernière, quelques hypothèses ont dûes être faites. Les particules composant le milieu poreux sont supposées non-poreuses, sphériques et de tailles identiques. Les équations caractéristiques de ce modèle seront abordées en détails dans le paragraphe II.

Le paragraphe III présente les expériences réalisées et le matériel utilisé pour valider ce modèle. Trois méthodes de mesure de masse d'eau sorbée seront présentées. Quatre échantillons ont été sélectionnés en raison de leurs natures nanométriques. Leurs propriétés physiques ont également été déterminées.

Le paragraphe IV, expose la comparaison entre les valeurs expérimentales de masse d'eau sorbée et les données modélisées. Une étude de sensibilité du modèle est également proposée.

II. MODELE D'ADSORPTION-CONDENSATION

Comme cela a été expliqué dans le premier paragraphe, l'équation GAB modélise avec une certaine précision les quantités d'eau sorbées par divers adsorbants. Néanmoins, ce modèle ne représente que l'eau adsorbée à la surface des particules. Il lui est donc impossible de représenter une masse d'eau condensée. Pourtant, dans le cas de particules primaires (cf. Lexique) très fines (inférieure à $0,1 \mu\text{m}$), la loi de Kelvin indique que cette quantité d'eau ne peut plus être négligée. Pour pallier cet inconvénient, un modèle de condensation a été développé (appelé **AC Model** pour Adsorption-Condensation Model (Ribeyre et al. 2014)) puis ajouté aux quantités d'eau sorbées déterminées par l'équation GAB. Le but ici n'étant pas de corriger le modèle GAB, mais plutôt de le compléter pour étendre sa gamme de validité en activité.

1. Modèle de condensation

a. Détermination du volume d'eau condensé

Pour pouvoir estimer la quantité d'eau qui va se condenser entre deux particules, plusieurs hypothèses ont été avancées :

- Les particules sont parfaitement sphériques.
- Les particules possèdent toutes le même rayon, noté R_{pp} .
- Les particules sont tangentes en un point.
- Les particules sont non poreuses.

La figure suivante représente le volume d'eau condensé au niveau de la jonction entre deux sphères. La surface du liquide en contact avec l'air est supposée plane, i.e., le ménisque entre cette surface et les sphères est négligé.

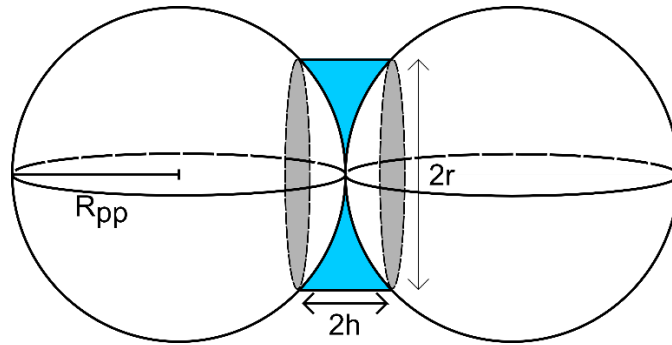


Figure 18 : Condensation capillaire entre deux particules tangentes et sphériques.

Avec r et $2h$, qui sont respectivement le rayon et la hauteur du cylindre formé par la réunion des deux sphères et de l'eau condensée entre elles.

Le principe de détermination du volume d'eau condensé est de calculer le volume du cylindre de diamètre $2r$ et de hauteur $2h$, puis de lui soustraire le volume des deux calottes sphériques de rayons r .

Le volume d'une calotte sphérique est donné par la relation suivante :

$$V_{calotte} = \pi h^2 \left(R_{pp} - \frac{h}{3} \right) \quad \text{Éq. 43.}$$

Le volume d'eau condensé entre les deux sphères est donc :

$$V_{eau} = V_{cylindre} - 2V_{calotte} = 2\pi r^2 h - 2\pi h^2 \left(R_{pp} - \frac{h}{3} \right) \quad \text{Éq. 44.}$$

En appliquant le théorème de Pythagore à l'intérieur d'une des sphères (triangle hachuré), il est possible d'obtenir une relation liant r et h :

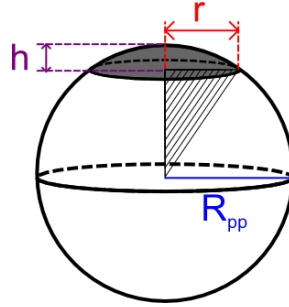


Figure 19 : Expression de r en fonction de h et R .

$$(R_{pp} - h)^2 + r^2 = R_{pp}^2 \quad \text{Éq. 45.}$$

$$r^2 = h(2R_{pp} - h) \quad \text{Éq. 46.}$$

Le volume d'eau condensé entre deux sphères tangentes devient :

$$V_{eau} = 2\pi h^2(2R_{pp} - h) - 2\pi h^2 \left(R_{pp} - \frac{h}{3} \right) \quad \text{Éq. 47.}$$

$$V_{eau} = 2\pi h^2 \left(R_{pp} - \frac{2h}{3} \right) \quad \text{Éq. 48.}$$

Enfin, nous pouvons adimensionner cette quantité d'eau condensée en divisant par le volume d'une particule primaire :

$$\frac{V_{eau}}{V_{sphère}} = \frac{3}{2} \left(\frac{h}{R_{pp}} \right)^2 \left(1 - \frac{2h}{3R_{pp}} \right) \quad \text{Éq. 49.}$$

Cette relation nous donne donc le volume d'eau condensé entre deux particules, c'est à dire pour un seul point de contact. Dans le cas de plusieurs contact entre les particules, il suffit de multiplier l'équation précédente par le nombre de coordination (noté Z). Enfin, en la divisant par 2 nous obtenons la masse d'eau condensée pour une seule particule.

$$\frac{V_{eau}}{V_{sphère}} = Z \frac{3}{4} \left(\frac{h}{R_{pp}} \right)^2 \left(1 - \frac{2h}{3R_{pp}} \right) \quad \text{Éq. 50.}$$

Pour exprimer Z , la relation de Meissner *et al.* (Meissner et al. 1964) a été choisie pour trois raisons. Tout d'abord, elle couvre une large gamme de porosité. Ensuite, elle a été déterminée pour des particules positionnées côte à côte et de même diamètre. Pour finir, elle donne une valeur de coordinence comprise entre celles données par la loi de Ridgway et Tarbuck (Ridgway and Tarbuck, 1968) et celles données par Smith et al. (Rumpf 1962).

Enfin, en multipliant l'équation précédente par le rapport de la masse volumique de l'eau (ρ_l) sur celle du solide (ρ_s), nous pouvons exprimer la masse d'eau sorbée par masse de solide sec :

$$\frac{m_{eau}}{m_{sphère}} = Z \frac{\rho_l}{\rho_s} \frac{3}{4} \left(\frac{h}{R_{pp}} \right)^2 \left(1 - \frac{2h}{3R_{pp}} \right) \quad \text{Éq. 51.}$$

b. Equation du modèle d'adsorption-condensation (modèle AC)

Finalement, pour obtenir une équation modélisant la condensation capillaire et l'adsorption multicouche, nous avons additionné l'équation GAB à l'équation de détermination de masse d'eau condensée :

$$v(a_0) = \frac{v_{mG} \cdot c_G \cdot a_0 \cdot k}{(1 - k \cdot a_0)(1 + (c_G - 1) \cdot k \cdot a_0)} + Z \frac{\rho_l}{\rho_s} \cdot 3 \cdot \left(\frac{h}{d_{pp}} \right)^2 \left(1 - \frac{4 \cdot h}{3 \cdot d_{pp}} \right) \quad \text{Éq. 52.}$$

Avec d_{pp} , le diamètre de la particule primaire exprimé en m.

c. Expression de la largeur du pont capillaire, h

Pour calculer h, nous avons assimilé cette valeur au rayon de pore, donné par la loi de Kelvin dans le cas de deux plaques solides parallèles. En effectuant cette simplification, nous avons présumé que la distance entre les deux sphères (*i.e.* où le liquide va pouvoir condenser) est composée d'une quantité infinie de tores à section cylindrique (cf Figure 20).

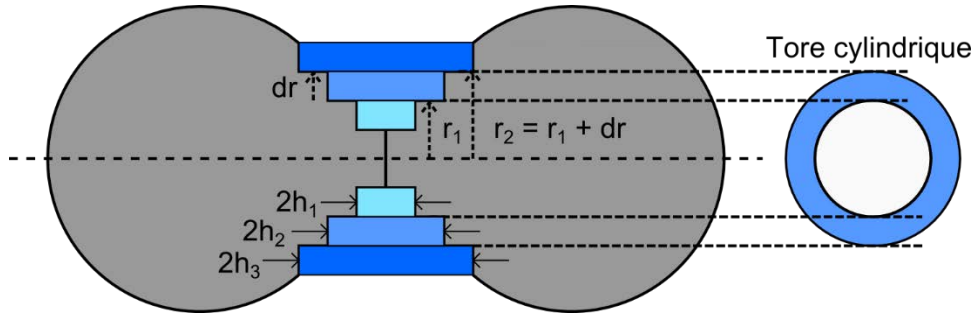


Figure 20 : Discretisation de l'espace entre les deux sphères où $2h_i$ est la distance entre les deux parois.

Par exemple, si nous considérons un tore cylindrique de hauteur $2h_2$ avec un rayon interne r_1 et un rayon externe $r_2 = r_1 + dr$, le prochain tore aura donc une hauteur de $2h_3$ et une largeur dr . Ainsi, le volume de liquide condensé pourra être représenté par les tores cylindriques possédant des hauteurs et des diamètres de plus en plus importants à mesure qu'on l'éloigne du point de jonction des sphères.

En assimilant le rayon de pore à la longueur du pont capillaire, $2h$, la loi de Kelvin devient :

$$\ln(a_0) = \frac{-\sigma V_m}{h R_g T} \quad \text{Éq. 53.}$$

Où V_m est le volume molaire de l'adsorbat liquide.

A l'aide de cette expression il est désormais possible d'exprimer h en fonction de l'activité de la phase gazeuse.

$$h = \frac{-\sigma V_m}{\ln(a_0) R_g T} \quad \text{Éq. 54.}$$

d. Etude paramétrique : influence du rayon des particules primaires

Le modèle précédemment développé a été appliqué sur un échantillon idéal de billes de verre. Le but ici n'est pas de comparer des données expérimentales à celles modélisées mais d'avoir un ordre de grandeur de la quantité d'eau condensée entre deux particules. Les données présentées dans la suite de ce paragraphe ont été obtenues à 293 K, pour différents rayons de billes (allant du nanomètre au micromètre). Le rapport $m_{\text{eau}}/m_{\text{sphère}}$ a été calculé pour une gamme d'activité comprise entre 0 et 0,9 et pour une masse volumique de particule de 2500 kg/m³. Le nombre de coordination n'a pas été pris en compte dans la modélisation de ces exemples (il a été fixé à 1).

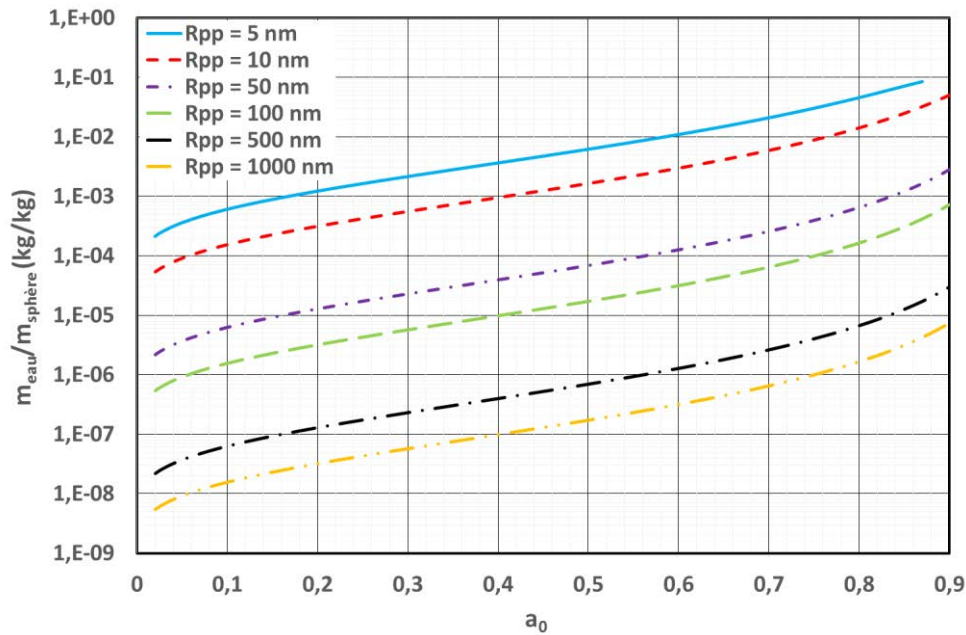


Figure 21 : Masse d'eau condensée par rapport à la masse d'une particule à différentes activités et pour différents rayons de particules primaires.

Les données modélisées nous indiquent que la masse d'eau condensée est d'autant plus importante que le rayon des particules est petit. Cela s'explique par le fait que la surface spécifique offerte par les particules fines est plus importante que pour les particules micrométriques (pour une même masse de particules). Nous pouvons observer que pour un rayon de particules de 5 nm, l'eau condensée représente près de 10 % de la masse de la sphère pour une activité de 0,8. Lorsque le rayon de la particule atteint le micromètre, cette quantité d'eau peine à s'approcher des 0,0001 %.

Il est important de souligner que lorsque la dimension du pont capillaire atteint celle du rayon des particules, les données obtenues par la loi de Kelvin perdent leurs sens. En effet, $\ln(a_0)$ est toujours négatif, h est donc positif sur toute la gamme d'activité (et tend vers l'infini lorsque a_0 tend vers 1). Ainsi, la masse d'eau calculée devient négative lorsque h est supérieur à $1,5R_{pp}$. Lorsque le rayon des pores calculé par la loi de Kelvin dépasse le rayon de la sphère, les valeurs d'eau condensée deviennent ainsi négatives.

2. Validation du modèle AC

Pour tester la validité du modèle de condensation, il a été appliqué sur les valeurs expérimentales obtenues lors de l'expérience de sorption d'eau sur un échantillon d'agglomérats de zinc-aluminium. Les valeurs des constantes utilisées par l'équation GAB et du nombre de coordination sont données dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Valeur des constantes et du coefficient de détermination R_c^2 pour le Zinc-Aluminium.

	v_{mG} (kg d'eau/kg d'échantillon sec)	c_G	k	Z	R_c^2
Constantes	$1,52 \cdot 10^{-2}$	32,43	0,307	2,33	0,985

Le modèle de sorption donne les valeurs suivantes :

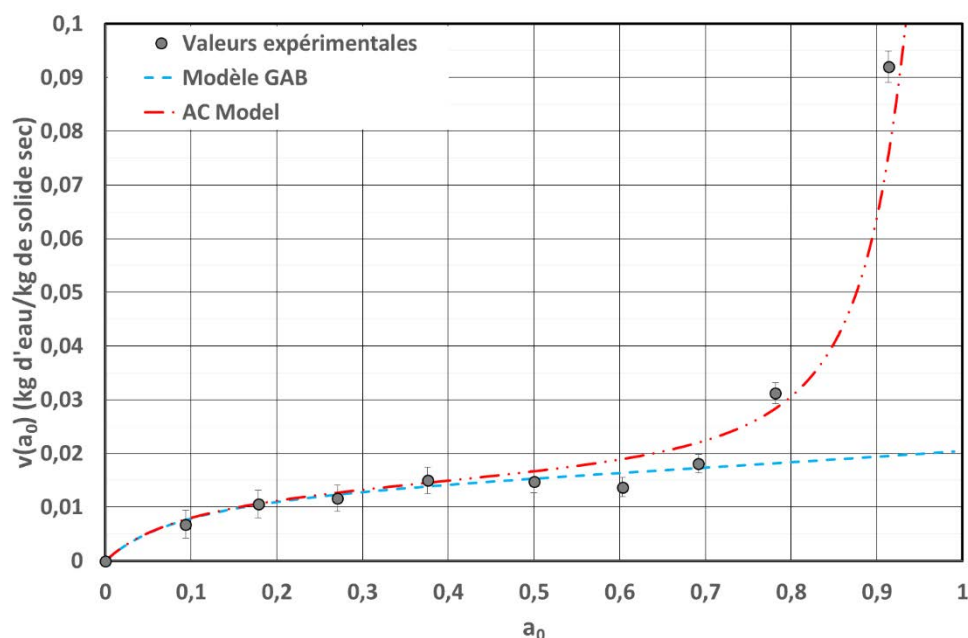


Figure 22 : Application du modèle d'adsorption-condensation sur l'échantillon de Zn-Al.

Ce graphique nous indique que le modèle GAB sous-estime les quantités d'eau réellement sorbées par l'échantillon pour une activité supérieure à 0,8 du fait de la non-prise en compte du phénomène de condensation. Le modèle d'adsorption-condensation développé surestime, quant à lui, légèrement la quantité d'eau sorbée à partir d'une activité de 0,5. Cette différence s'explique par le calcul du volume d'eau condensée entre les particules. En effet, lors de la mise au point de l'équation, nous n'avons pas pris en compte l'apparition d'une couche d'eau créée par le phénomène d'adsorption multimoléculaire. Cependant, ce phénomène va diminuer l'espace disponible pour la condensation capillaire (noté $2h$), et par conséquent la valeur du volume d'eau condensée. Nous allons donc nous intéresser dans la suite de l'étude à la correction de la distance interparticulaire modifiée par la formation d'une couche d'eau adsorbée.

3. Modification du modèle

Comme nous l'avons souligné précédemment, le phénomène de condensation est impacté par la couche d'eau formée par adsorption. A mesure que cette couche croît, la distance $2h$ va diminuer, cela aura pour effet d'amoindrir l'impact du phénomène de condensation. La Figure 23 illustre ce phénomène :

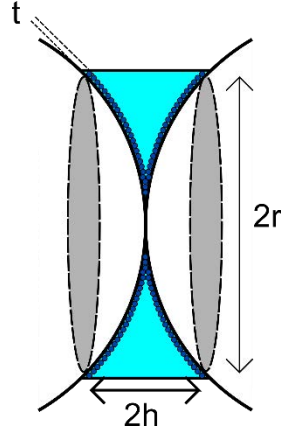


Figure 23 : Représentation de la couche adsorbée à la surface du solide.

Afin d'obtenir un modèle plus réaliste, il faut donc exprimer l'épaisseur de la couche adsorbée, t (cf. Chapitre I), puis soustraire cette grandeur à h . De ce fait, l'équation finale du modèle d'adsorption-condensation devient¹ :

$$v(a_0) = \frac{v_{mG} c_G a_0 k}{(1 - k a_0)(1 + (c_G - 1)k a_0)} + Z \frac{\rho_l}{\rho_s} \left[3 \left(\frac{h - t}{d_{pp}} \right)^2 \left(1 - \frac{4(h - t)}{3 d_{pp}} \right) \right]$$

$$t = \left(\frac{v(a_0)_{GAB} M}{v_{mG} \rho_l} \right) \left(1,091 N_A \left(\frac{M}{\rho_l N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^{-1}$$

$$Z = 2. \exp(2,4 (1 - \varepsilon))$$

Éq. 55.

La Figure 24 regroupe l'isotherme obtenue sur le zinc-aluminium ainsi que la comparaison entre les valeurs modélisées avec et sans la modification des couches adsorbées :

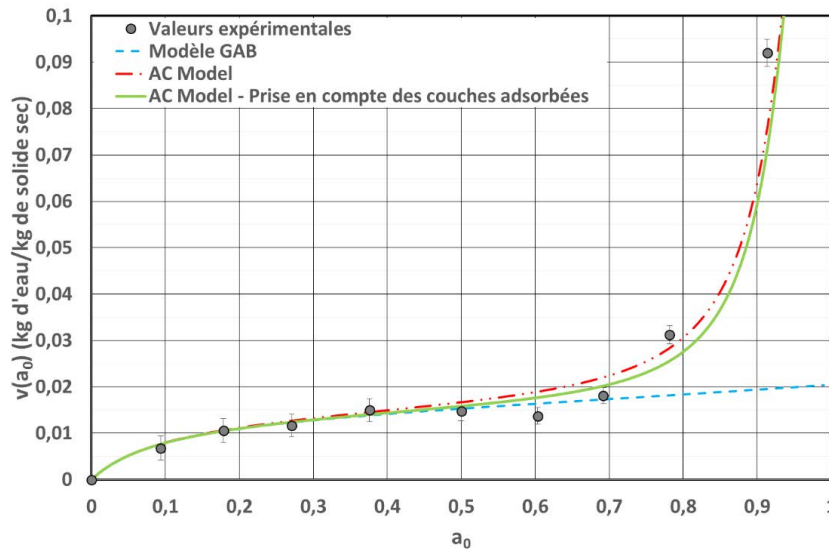


Figure 24 : Application du modèle d'adsorption-condensation sur l'échantillon de Zn-Al – modification du modèle d'origine.

¹ Le diamètre à considérer pour ce modèle est le diamètre médian en nombre. En effet, le calcul du volume d'eau condensé se base sur le nombre de point contact entre les particules constitutives de l'échantillon.

Nous pouvons remarquer qu'aux faibles valeurs d'activité (inférieures à 0,8) que la modification appliquée rapproche les valeurs modélisées des points expérimentaux ($R_c^2 = 0,987$). Pour les hautes valeurs d'activité (supérieures à 0,8), la prise en compte des couches adsorbées est négligeable. Cela s'explique par les faibles masses d'eau adsorbée devant celles condensées.

4. Limitation du modèle

Rappelons que ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Les particules sont sphériques, non poreuses, tangentes et de même dimensions.
- La couche adsorbée est supposée liquide et chacune de ces couches possède la même épaisseur (e).
- Les sites d'adsorption sont supposés identiques énergétiquement. Il y a une absence d'interaction entre les molécules adsorbées qui constituent des sites d'adsorption pour une nouvelle couche.
- Pour finir, l'état des molécules sorbées au-delà de la seconde couche est le même.

Outre les considérations géométriques utilisées pour calculer la quantité d'eau condensée entre deux particules, la précision du modèle est fortement impactée par l'agrégation plus ou moins importante des particules. C'est le cas des aérosols charbonneux (i.e. les suies) d'origines diverses et variées (industries, chauffage, transports, etc...) (Popovitcheva et al. 2000) qui se présentent sous forme d'agrégats de particules (cf. Lexique). Dans ce cas, les postulats géométriques de ce modèle ne peuvent plus s'appliquer. En effet, l'agrégation des particules va diminuer le volume disponible pour le phénomène de condensation capillaire. La figure suivante représente les quantités d'eau captées par les suies utilisées par Popovitcheva et al. (2000) (les constantes GAB sont déterminées en suivant la méthode décrite dans le paragraphe I.1.c. et la porosité a été fixée à 0,95 conformément aux résultats de Kim (Kim et al. 2009)) :

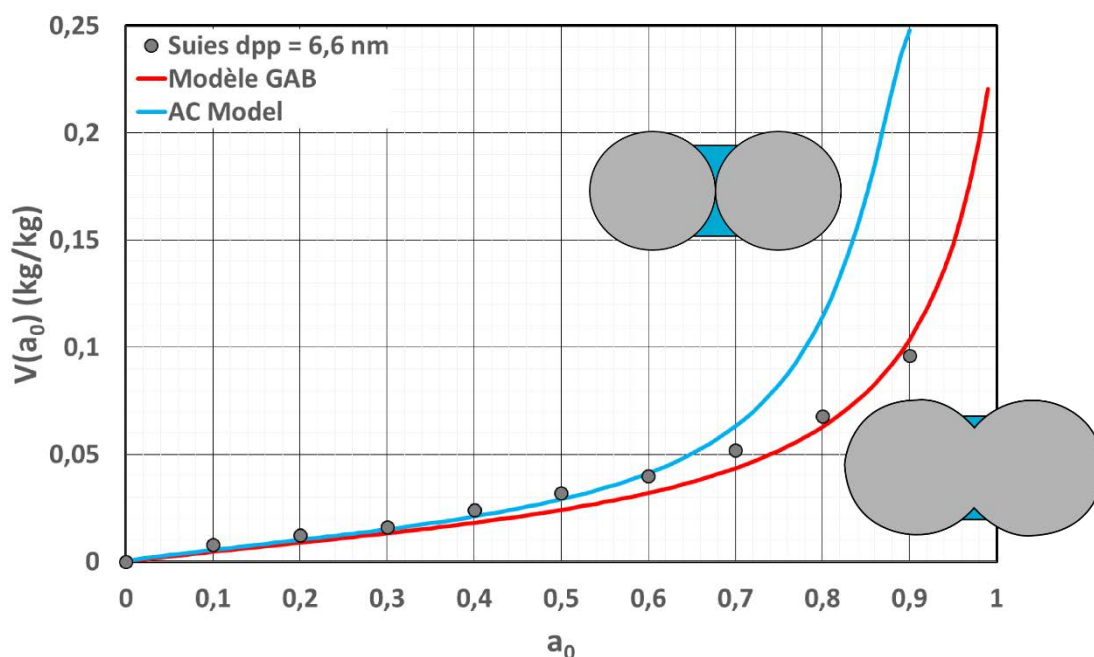


Figure 25 : Isotherme de sorption obtenue pour des particules primaires de suies de diamètre 6,6 nm. Le modèle GAB et le modèle nouvellement développé sont également affichés (d'après Popovitcheva et al., 2008).

Tableau 6 : Valeurs des constantes du modèle GAB pour l'échantillon de suies à 31 °C.

d_{pp} (nm)	v_{mG} (kg d'eau/kg d'air sec)	c_G	k	ε
6,6	$1,80 \times 10^{-2}$	2,93	0,93	0,95

Comme nous pouvons le constater, le modèle GAB représente de façon satisfaisante les points expérimentaux. Au contraire, le nouveau modèle surestime la quantité d'eau réellement captée par l'échantillon. En effet, dans le cas d'agrégats, la condensation capillaire devient négligeable devant l'adsorption multicouche. Ainsi, pour ce type de géométrie, il semble inutile d'appliquer ce modèle étant donné que l'équation GAB suffit à obtenir des résultats précis.

Bien que le modèle d'adsorption-condensation ne représente pas correctement les données expérimentales, il peut tout de même conserver une autre utilité. En effet, par comparaison entre la quantité d'eau calculée et réellement captée, il est possible de déterminer l'importance du phénomène d'agréation pour ces particules de suies.

Dans cette partie, nous avons développé un modèle de sorption basé sur la théorie de l'adsorption multicouche (décrite par le modèle GAB) et sur la condensation capillaire (en utilisant la loi de Kelvin). La partie condensation prend en compte la formation de couches d'adsorbable à la surface de chaque particule. Pour ce faire, plusieurs hypothèses ont dûes être avancées. Tout d'abord, les particules sont supposées sphériques, monodispersées, non-poreuses et jointives. Bien évidemment, bon nombre d'échantillons n'ont pas cette forme idéale. En effet, certains auteurs ont étudiés, par exemple, des nanotubes de carbone (Kang et al. 2011) qui possèdent une forme cylindrique creuse. Malheureusement, le modèle de sorption explicité dans cette partie ne peut pas représenter correctement les données obtenues pour ce type de géométrie. Enfin, nous avons également supposé que la tension superficielle restait constante et indépendante de la modification de la surface du pont capillaire (Endo et al. 2012). Cette hypothèse reste une approximation correcte, en effet, l'augmentation de la largeur du pont capillaire entraînerait, selon les auteurs, une diminution de la tension superficielle, qui se traduirait par un plus faible rayon de pore h . Ainsi, la prise en compte de ces variations pourrait améliorer sensiblement la précision du modèle développé pendant cette étude.

Afin de tester la validité de ce modèle, nous avons réalisé plusieurs expériences de sorption sur quatre échantillons nanostructurés (cf. Lexique). La partie suivante s'attache à décrire le dispositif utilisé et les méthodes employées pour réaliser les isothermes de sorption de ces poudres.

III. MATERIEL & METHODES

1. Caractérisations des échantillons

Les isothermes de sorption ont été réalisées sur quatre échantillons (le tableau regroupant leurs caractéristiques physiques est donné dans la partie A.III.1.e.).

- Zinc-Aluminium (issus de fumées de métallisation) fourni par l'Institut National de Recherche et Sécurité (INRS), Vandœuvre-Lès-Nancy, France.
- Carbone amorphe (appelé Xe2 PRINTEX) fourni par Orion Engineering Carbons, Frankfurt, Allemagne.
- Zinc, fourni par Inframat Advanced Materials (Zn IAM), Manchester, USA.
- Aerosil 200 DEGUSSA (Silice fumée hydrophile), fourni par Evonik Industries, Essen, Allemagne.

a. Analyses granulométriques

Les différentes poudres présentées dans cette partie ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) 120 kV de marque Zeiss, modèle EM 910. Les images ont été acquises via une caméra numérique de marque Jenoptik, modèle ProgRes CF Scan et ses logiciels associés. Les observations ont été effectuées à la tension d'accélération de 100 kV et à des grossissements variables (les grossissements - notés g - indiqués ici sont ceux du microscope).

- g x 12500 et g x 40000 pour l'échantillon de Xe2 et de Zinc-Aluminium
- g x 6300, g x 10000 et g x 25000 pour le Zinc Inframat Advanced Materials.
- g x 20000 pour l'Aerosil 200 DEGUSSA.

Concernant la préparation des échantillons, 15 mg de poudre ont été mis en suspension dans 10 mL d'isopropanol. Après passage aux ultrasons, quelques gouttes de la suspension ainsi obtenue ont été filtrées sur une grille de microscopie électronique en transmission pré-carbonée. La grille est directement observable au MET après séchage.

Des analyses granulométriques ont été réalisées en utilisant le logiciel ImageJ (Figure 26). Grâce à l'échelle affichée, nous pouvons récupérer les dimensions de plusieurs particules primaires composant l'échantillon à l'aide d'une simple règle de trois. Ces données permettent de représenter les fréquences cumulées en nombre en fonction du diamètre des particules primaires. Il est cependant important de préciser que pour ces analyses nous faisons l'hypothèse que le recouvrement entre les particules est négligeable (particules présentées sous formes d'agglomérats).

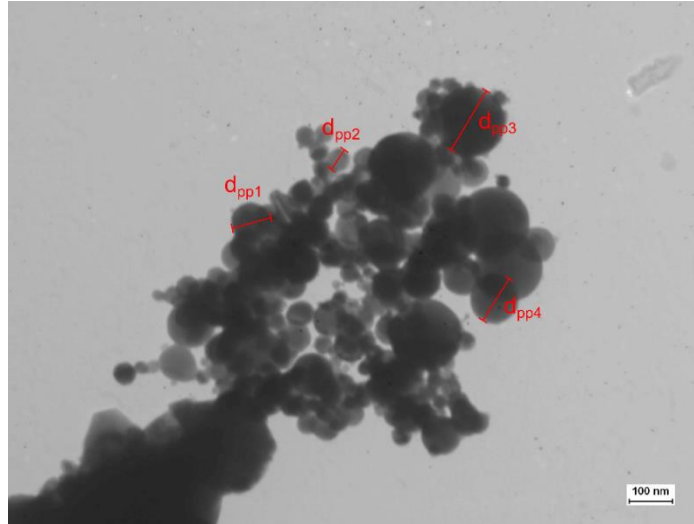


Figure 26 : Exemple de détermination du diamètre des particules primaires (noté d_{pp}) par le logiciel image J.

Zinc-aluminium :

L'échantillon de zinc-aluminium est issu du banc de l'INRS dédié à la caractérisation des fumées de métallisation générées par un pistolet à arc électrique.

L'échantillon semble être constitué de très fines particules sphériques d'environ 10 à 20 nm de diamètre. Nous pouvons également observer quelques bâtonnets dont la taille s'approche de 600 nm de longueur.

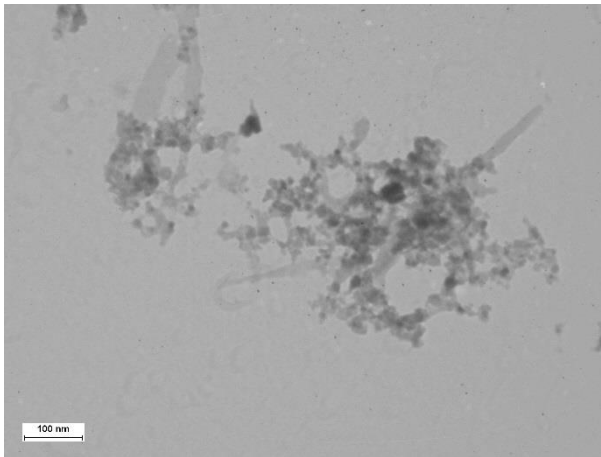


Figure 27 : Photographie d'un échantillon de Zn-Al prise au MET à une échelle de 100 nm.

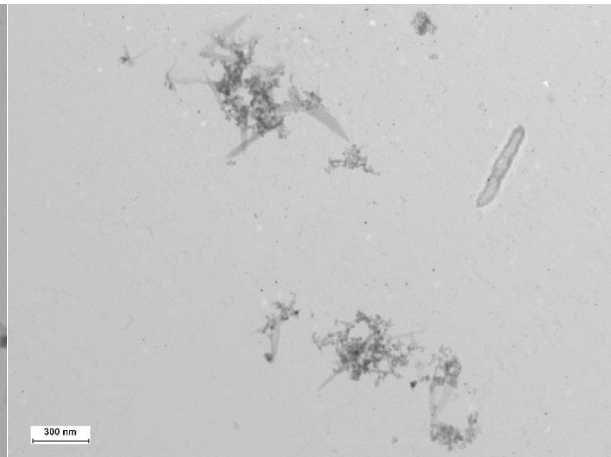


Figure 28 : Photographie d'un échantillon de Zn-Al prise au MET à une échelle de 300 nm.

Xe2 PRINTEX (Carbone amorphe) :

Les caractéristiques de cet échantillon sont issues de la thèse d'A. Vignes (Vignes 2008) :

- Surface spécifique BET (m^2/g) : 950.
- Diamètre médian de l'agglomérat (μm) : 9 (analyse par diffraction laser).
- Densité comprise entre 1,8 et 2,1.
- Composition en oxygène : 0,81 % (microanalyse X).
- Composition en carbone : 97,6 % (microanalyse X).

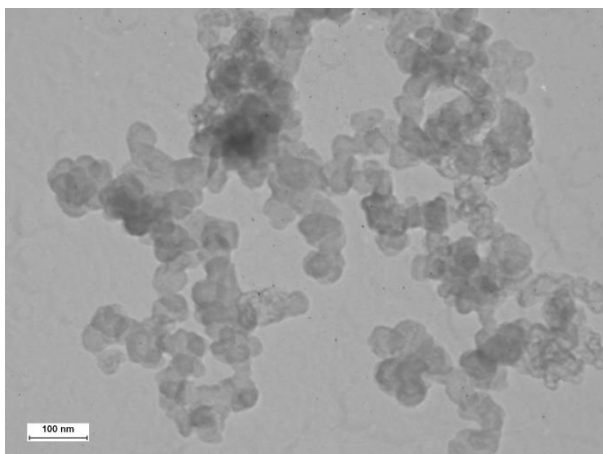


Figure 29 : Photographie d'un échantillon de Xe2 prise au MET à une échelle de 100 nm.

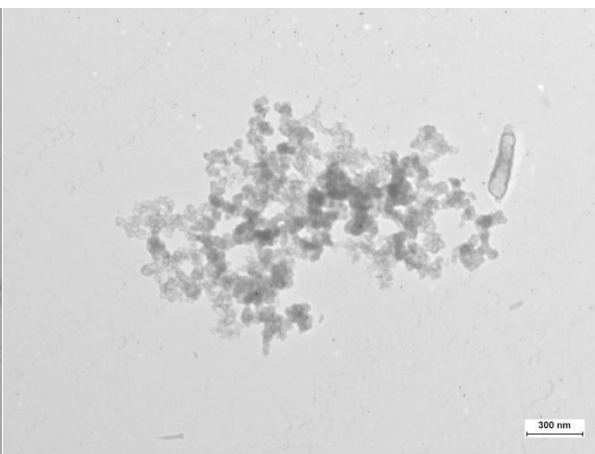


Figure 30 : Photographie d'un échantillon de Xe2 prise au MET à une échelle de 200 nm.

Les particules primaires semblent légèrement fusionnées, mais semblent avoir un diamètre approximatif de 60 nm.

Zinc Inframat Advanced Materials (Zn IAM) :

Les données fabricant du Zinc Inframat Advanced Materials sont les suivantes :

- Surface spécifique BET (m^2/g) : 6-8.
- Densité $\approx 7,14$.
- Composition en Zinc (%) : 99,8.

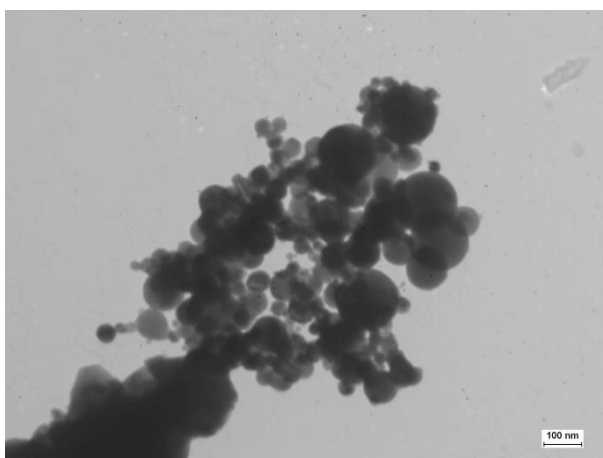


Figure 31 : Photographie d'un échantillon de Zinc prise au MET à une échelle de 100 nm.

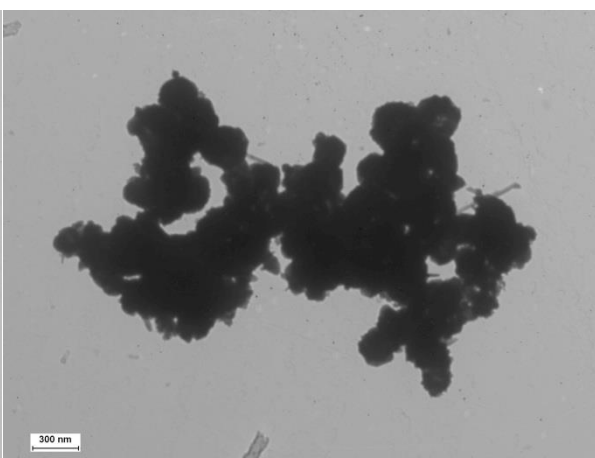


Figure 32 : Photographie d'un échantillon de Zinc prise au MET à une échelle de 300 nm.

Les agglomérats ont une taille inférieure à 4 μm environ. Les particules primaires paraissent parfaitement sphériques, avec un diamètre approximativement compris entre 15 et 70 nm environ.

Aerosil 200 DEGUSSA :

Les données du fournisseur de l'Aerosil 200 sont les suivantes :

- Surface spécifique BET (m^2/g) : 200 ± 25 .
- Teneur en SiO_2 (%) : supérieure à 99,8.

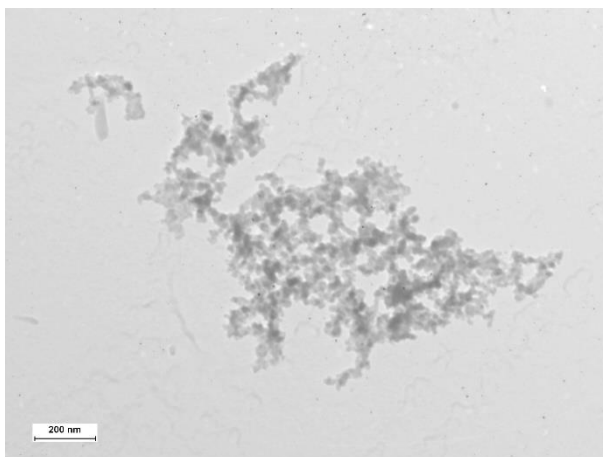


Figure 33 : Photographie d'un échantillon d'Aerosil 200 prise au MET à une échelle de 200 nm.

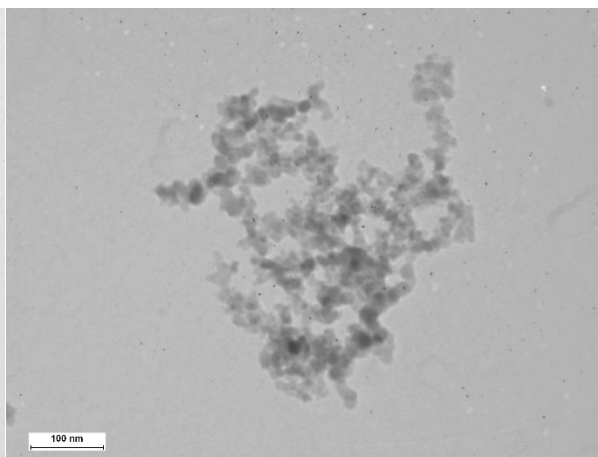


Figure 34 : Photographie d'un échantillon d'Aerosil 200 prise au MET à une échelle de 100 nm.

Les agglomérats ont une taille maximale de 1,5 μm environ. Les particules qui les composent ont une taille comprise entre 10 et 50 nm. Cependant, la grande majorité des particules primaires semble avoir un diamètre de 20 nm environ.

La figure suivante représente l'analyse granulométrique de ces quatre échantillons (4 à 8 images ont été analysées avec 100 à 200 mesures pour chaque échantillon) :

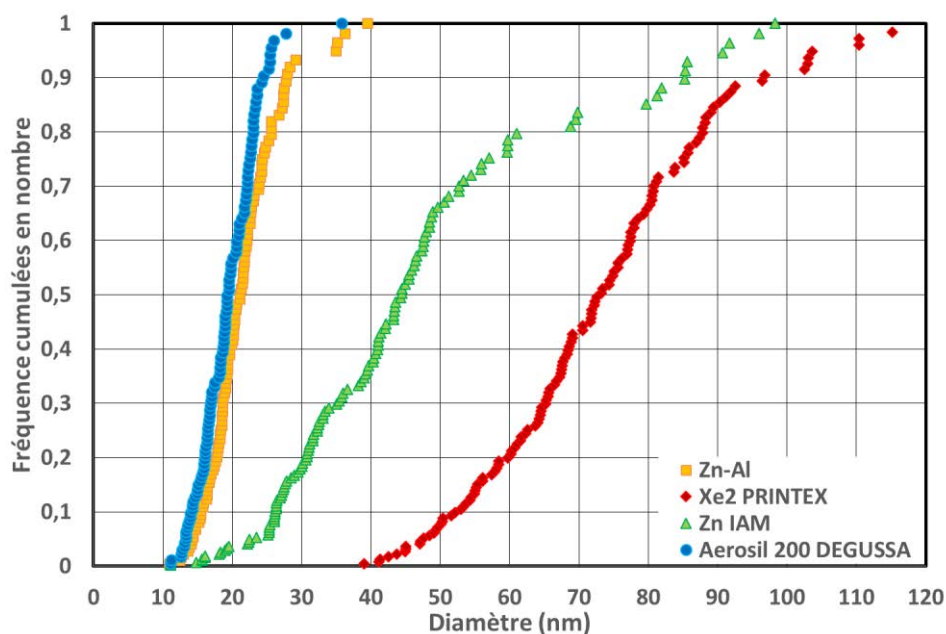


Figure 35 : Distribution cumulée des tailles de particules primaires des échantillons de Zinc-Aluminium, Xe2 PRINTEX, du zinc IAM et de l'Aerosil 200.

b. Masse volumique

Les masses volumiques des différents échantillons ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de marque Micromeritics®. Il permet de déduire la masse volumique d'un matériau massif, divisé ou poreux à partir de la mesure du volume d'un échantillon de masse connue. C'est une méthode très rapide et qui donne une valeur précise de la densité vraie de l'échantillon (résolution de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$). L'utilisation de ce type de méthode nécessite de supposer que l'hélium pénètre dans les plus petits pores sans être

adsorbé par le matériau. Le choix de l'hélium se justifie par sa capacité à infiltrer les plus petits pores (jusqu'à 1 Å). De plus, sa nature de gaz parfait facilite grandement le calcul du volume occupé par l'échantillon (en calculant la différence entre le volume de la cellule de mesure et celui de l'hélium).

Le pycnomètre à hélium remplace avantageusement les pycnomètres à liquide en évitant tout gonflement du matériau étudié.

c. Porosité

La porosité de chaque poudre est déterminée en plaçant les particules dans une colonne en verre. Ainsi, en mesurant la masse de l'échantillon (noté m , exprimée en kg), la hauteur du lit (H , en mètre), la section de passage de la colonne (noté Ω , en m^2) et connaissant la masse volumique (ρ_s , en $kg.m^{-3}$) nous obtenons la porosité comme suit :

$$H = \frac{m}{\Omega \rho_s \alpha} \quad \text{Éq. 56.}$$

$$\varepsilon = 1 - \alpha \quad \text{Éq. 57.}$$

La porosité calculée par cette méthode sera supposée équivalente à celle des échantillons déposés dans le sachet (utilisé dans la microbalance de sorption Setaram®). Une telle hypothèse est bien entendu discutable étant donné que les poudres ne sont pas conditionnées de la même façon entre ces deux expériences.

d. Surface spécifique

La Figure 36 illustre simplement le principe de mesure d'une aire spécifique :

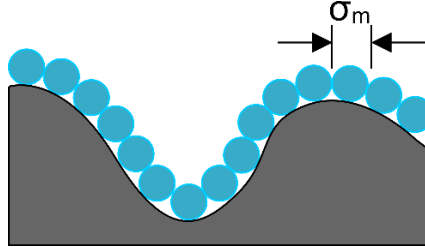


Figure 36 : Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant (selon (Rouquerol et al. 2012)).

Ainsi, lorsque la surface S du solide est totalement recouverte d'une monocouche de molécules adsorbées, il est possible de calculer la valeur de l'aire spécifique à condition de connaître :

- La quantité d'adsorbant nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une seule couche d'adsorbant (noté v_{mB}).
- L'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide (noté σ_m).

Nous pouvons alors écrire :

$$a_{BET} = \frac{S}{m^S} = \left(\frac{v_{mB}}{m^S} \right) \cdot N_A \cdot \sigma_m \quad \text{Éq. 58.}$$

Selon une recommandation de l'IUPAC, il est conseillé de la calculer grâce à l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction (77,4 K). Dans ces conditions, la valeur recommandée pour σ_m est 0,162 nm^2 .

Ensuite, en utilisant l'équation transformée BET (notée $F(BET)$), dans sa gamme de validité (dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3) nous pouvons déterminer les valeurs de v_{mB} et c_B , en utilisant sa pente et son ordonnée à l'origine.

Enfin, en incorporant les données obtenues dans l'équation précédente, nous pouvons calculer la valeur de l'aire spécifique BET (a_{BET}).

Tableau 7 : Valeurs des aires spécifiques BET.

Echantillon	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)
Aerosil 200 Degussa hydrophile	196 ± 1
Xe2 PRINTEX	965 ± 3
Zn-Al	45 ± 1
Zn IAM	$3,2 \pm 0,1$

e. Tableau récapitulatif

Les données caractéristiques de ces poudres sont regroupées dans le tableau suivant. La coordinence est calculée par la relation de Meissner et *al.* (Tableau 3) :

Tableau 8 : Données caractéristiques des échantillons.

Echantillon	D_{pp} médian (nm)	D_{pp} moyen (nm)	Ecart-type (nm)	Masse volumique (kg/m^3)	Porosité (%)	Coordinence
Zinc-aluminium	21	21	5	5720	93 ± 4	2,33
Xe2 PRINTEX	73	71	18	2270	94 ± 3	2,31
Zinc IAM	44	40	18	6630	81 ± 5	3,19
Aerosil 200 DEGUSSA	19	19	4	2580	98 ± 1	2,10

2. Détermination des isothermes de sorption

Trois dispositifs ont été utilisés pour déterminer la quantité d'eau sorbée par les échantillons sélectionnés :

- Une microbalance de sorption de marque Setaram®.
- Un montage comprenant une colonne parcourue par un flux à humidité contrôlée.
- Un dispositif utilisant le principe des solutions salines saturées.

Ces différentes techniques ont chacune leurs avantages/inconvénients que nous allons lister dans la suite de ce chapitre.

a. Microbalance de précision



Figure 37 : Photographie de la balance de sorption.

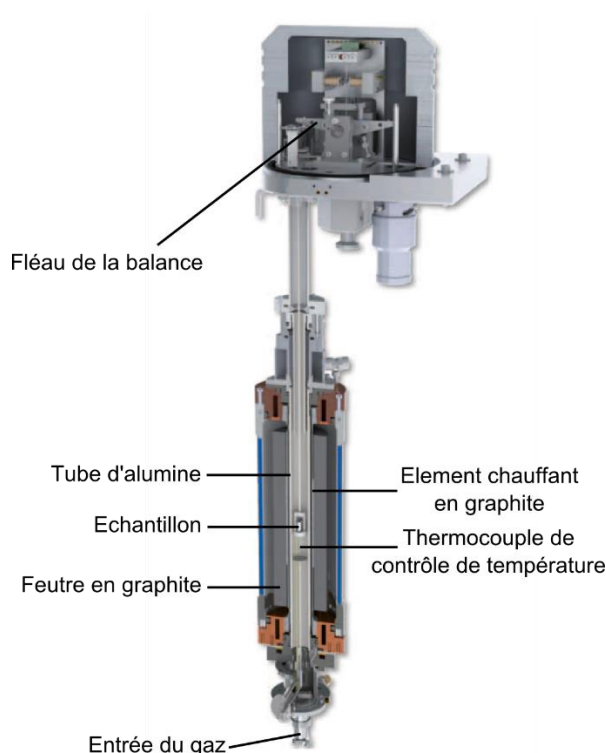


Figure 38 : Schéma descriptif de la microbalance de sorption.

Une microbalance de marque SETARAM SETSYS® couplée à un générateur d'humidité de marque SETARAM WETSYS® est utilisée pour la mesure des isothermes de sorption des poudres. Elle est conçue spécialement pour des analyses thermogravimétriques (TGA).

L'échantillon à tester est placé dans un creuset en porcelaine, qui est accroché à un des bras du fléau. Ce type de balance est à équilibrage automatique. Une variation de masse se traduit par une modification de la position du fléau. Ce déplacement est détecté par un capteur optique qui commande l'alimentation de solénoïdes fixes qui rétablissent l'équilibre en agissant sur des aimants permanents liés au fléau. La masse de l'échantillon est calculée en fonction de l'intensité du courant dans les bobines. La balance est maintenue à pression atmosphérique sous flux de gaz inerte et la vapeur condensable, dont on étudie la sorption, est injectée en bas de la balance. Les flux de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massique. La régulation de température est quant à elle réalisée par un circuit de liquide de refroidissement et une résistance chauffante.

L'air humide envoyé dans la balance est produit par un générateur d'humidité WETSYS. Le principe de fonctionnement repose sur le mélange de gaz sec et humide. Le circuit gazeux (gaz sec à l'entrée) se divise en deux : un circuit de gaz sec avec régulateur de débit et un circuit de gaz traversant un saturateur (pour obtenir une humidité relative de 100 %), également équipé d'une régulation de débit. Ces deux circuits débouchent sur une chambre de mélange thermostatée reliée à un capteur d'humidité. La température, les deux débits gazeux et le taux d'humidité sont intégrés dans une boucle de régulation qui permet d'ajuster le taux d'humidité en sortie avec une très bonne stabilité et précision (à $\pm 0,3$ %).

La masse, la température et l'humidité relative sont relevées en continu. A chaque palier d'humidité relative appliqué, la masse est enregistrée après sa stabilisation avec une précision de 0,02 mg. A l'aide de ces données, il est possible de tracer l'isotherme de sorption de la poudre étudiée à la température voulue.

Pour pallier le problème d'entraînement des poudres, le protocole expérimental initialement appliqué a été modifié afin de pouvoir tracer les isothermes des poudres de granulométrie plus fine et/ou de faible masse volumique. Le creuset a été remplacé par un sachet constitué de fibres perméables à l'air humide. Des photographies sont réalisées au MEB :

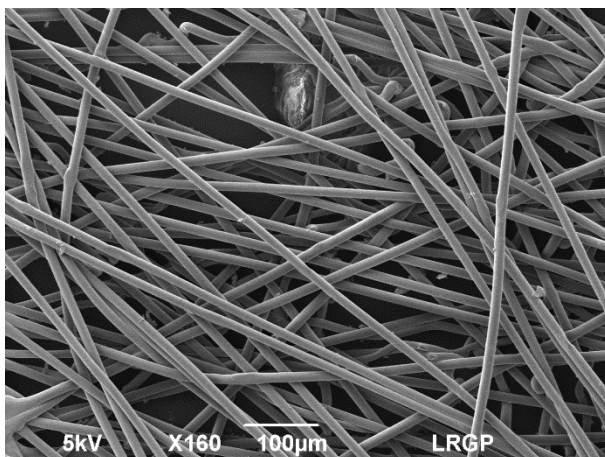


Figure 39 : Photographie du sachet en fibres à une échelle de 100 μm .

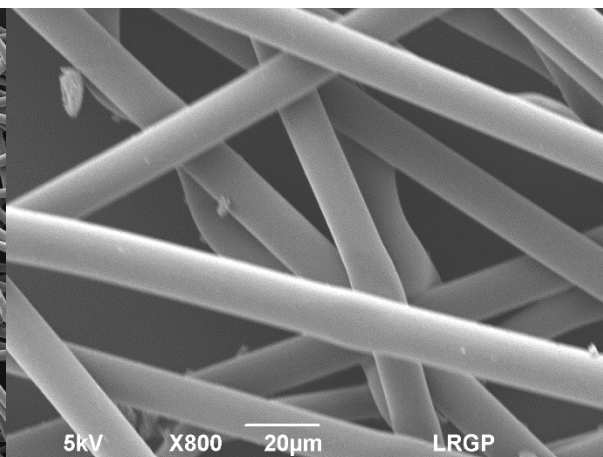


Figure 40 : Photographie du sachet en fibres à une échelle de 20 μm .

L'analyse granulométrique est faite par le logiciel ImageJ pour obtenir le diamètre des fibres (médian, moyen et l'écart-type géométrique). Quatre images sont analysées et 95 valeurs de diamètres sont mesurées. La masse volumique des fibres est déterminée par un pycnomètre à hélium.

Tableau 9 : Données caractéristiques des fibres du sachet utilisé.

Diamètre médian (μm)	Diamètre moyen (μm)	Ecart-type (μm)	Masse volumique (kg/m^3)
13,1	13,2	1,3	1580 ± 10

Pour obtenir les isothermes de sorption des poudres étudiées, il est indispensable de déterminer la quantité d'eau sorbée par les fibres constituant le sachet. La Figure 41 suivante nous montre l'isotherme de sorption obtenue en plaçant le sachet dans la microbalance de sorption :

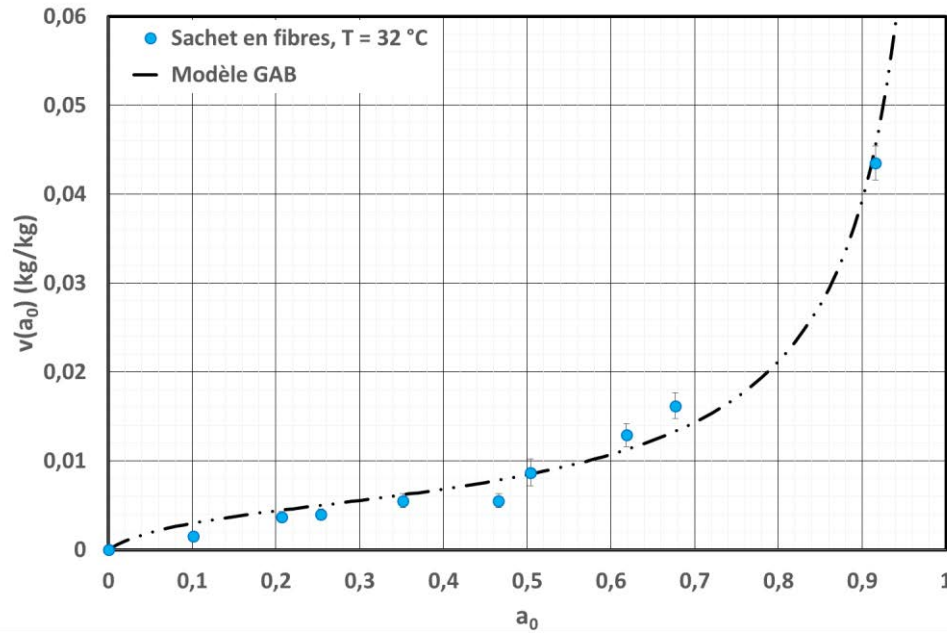


Figure 41 : Isotherme de sorption de l'eau sur le sachet en fibres à 32 °C – Valeurs expérimentales et modèle GAB (les barres d'erreurs prennent en compte les incertitudes de pesée et celle de mesure de la microbalance).

Ces données nous permettent d'observer que le sachet en fibres de cellulose sorbe une quantité d'eau faible mais non négligeable (la masse d'eau sorbée correspond à 4 % de la masse sèche du sachet, pour une activité de 0,9). C'est pourquoi, pour obtenir les masses d'eau réellement sorbées par nos futurs échantillons, il sera indispensable de soustraire la quantité d'eau sorbée par le sachet.

Le modèle GAB a été appliqué sur l'isotherme du sachet de cellulose. Les valeurs des différentes constantes ainsi que le coefficient de détermination R_c^2 (mesurant l'adéquation entre l'équation GAB et les valeurs expérimentales) sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Valeurs des constantes de l'équation GAB et du coefficient de détermination R_c^2 pour le sachet en fibres à 32 °C.

v_{mg} (kg/kg)	c_G	k	R_c^2
0,00466	12,53	0,9806	0,992

Ensuite, pour corriger les valeurs d'eau adsorbées par le sachet et la poudre étudiée, la méthode suivante a été appliquée :

Quantité d'eau sorbée par la poudre seule ($v(a_0)_p$) :

$$v(a_0)_p = \frac{m_{eauP}}{m_P} \quad \text{Éq. 59.}$$

Avec :

- m_{eauP} , la masse d'eau sorbée par l'échantillon (en kg).
- m_P , la masse de la poudre sèche introduite dans la balance de sorption (en kg).

Quantité d'eau sorbée par le sachet seul ($v(a_0)_{sa}$) :

$$v(a_0)_{sa} = \frac{m_{eauS}}{m_{sa}} \quad \text{Éq. 60.}$$

Avec :

- m_{eauS} , la masse d'eau sorbée par le sachet (en kg).
- m_{sa} , la masse de sachet introduit dans la balance de sorption (en kg).

Quantité d'eau sorbée par la poudre placée dans le sachet (notée $v(a_0)_{TOT}$) :

$$v(a_0)_{TOT} = \frac{m_{eauP} + m_{eauS}}{m_P + m_{sa}} \quad \text{Éq. 61.}$$

Une fois ces valeurs obtenues, pour corriger la valeur $v(a_0)_{TOT}$, il suffit de calculer la valeur m_{eauS} à l'aide de l'équation GAB (appliquée au sachet) et de l'équation 59, puis de la soustraire à la masse d'eau totale sorbée :

Enfin, en connaissant la masse du sachet de cellulose utilisé pour obtenir les valeurs de masse d'eau sorbée par les échantillons, nous avons calculé la masse d'eau sorbée par la poudre seule :

$$m_{eauP} = (m_P + m_{sa}) \cdot v(a_0)_{TOT} - m_{sa} \cdot v(a_0)_{sa} \quad \text{Éq. 62.}$$

L'équation 60 est utilisée pour la représentation des isothermes de sorption, l'erreur de mesure s'exprime comme suit :

$$\frac{\Delta v(a_0)_{TOT}}{v(a_0)_{TOT}} = \frac{\Delta m_{eauP} + \Delta m_{eauS}}{m_{eauP} + m_{eauS}} + \frac{\Delta m_P + \Delta m_{sa}}{m_P + m_{sa}} \quad \text{Éq. 63.}$$

Avec :

- Δm_{eauP} , l'incertitude de mesure faite lors de la détermination de la masse d'eau sorbée par l'échantillon. Cette valeur est à multiplier par deux, car elle correspond à une comparaison entre la masse de l'échantillon à une certaine humidité relative et sa masse initiale.
- Δm_{eauS} , l'incertitude de mesure faite lors de la détermination de la masse d'eau sorbée par le sachet de cellulose. Cette valeur doit être également multipliée par deux, car elle correspond à une comparaison entre la masse du sachet à une certaine humidité relative et sa masse sous air sec.
- Δm_P et Δm_{sa} , l'incertitude de mesure lors de la pesée initiale du sachet et de l'échantillon.

b. Colonne de sorption

Le second dispositif de détermination des isothermes de sorption (Figure 42) se décompose en deux zones distinctes :

- La zone d'humidification se divise elle-même en deux circuits. Le premier est constitué d'un débitmètre dit « de voie sèche » permettant de générer un air de faible teneur en eau (moins de 1 % en humidité relative). Le second, est équipé d'un débitmètre « de voie humide » qui est placé en amont d'un générateur d'humidité qui fonctionne sur le principe de bullage. L'air parcourant le bulleur va

sortir avec une forte humidité relative (environ 90 %). Ainsi, le mélange de ces deux airs va permettre d'obtenir une humidité comprise entre 1 et 90 % environ.

- La zone de mesure comprend une colonne en verre dans laquelle est déposée la poudre à analyser. Un capteur (de type capacitif), placé en amont de la colonne, mesure la température et l'humidité relative. Une balance (marque Mettler Toledo®, modèle XP5003SDR) de précision 1 mg (portée maximale de 5 kg) est utilisée pour mesurer la prise en eau de la poudre.

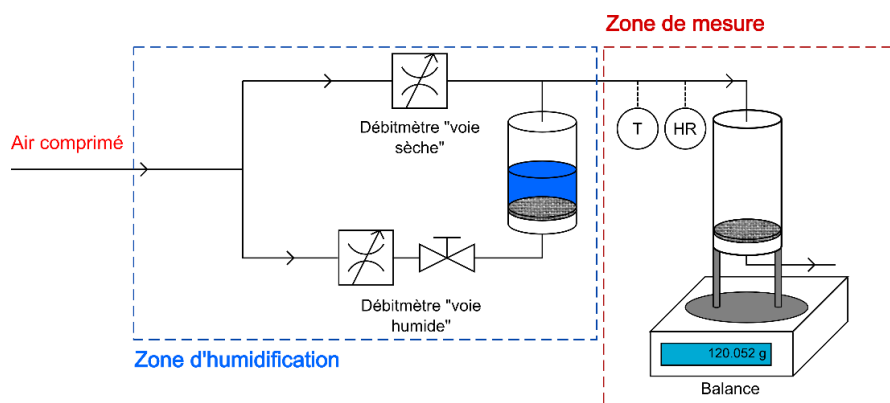


Figure 42 : Schéma de la colonne de sorption

A chaque humidité relative appliquée, des pesées sont réalisées à intervalles de temps réguliers, jusqu'à ce que la variation de masse soit considérée comme négligeable (dans la gamme d'erreur de la balance). Pour chaque pesée, la colonne est isolée du courant d'air humide pour ne pas perturber la mesure.

c. Solutions salines saturées en sel

La méthode de détermination d'isothermes de sorption par solutions salines consiste à placer l'échantillon à analyser dans un récipient poreux, étant lui-même placé dans un bocal hermétique. Le bocal contient de l'eau distillée saturée en sel. L'humidité de l'atmosphère va ensuite s'équilibrer à une valeur qui est fonction de la température et du sel utilisé. Cela s'explique par la modification de la pression de vapeur saturante de l'eau à une température donnée (écart ébullioscopique).

En utilisant les différents sels présentés dans le Tableau 11, il est alors possible de balayer une grande partie de la gamme des humidités relatives à des températures ambiantes (25 – 30 °C). Si l'on souhaite effectuer plusieurs points de mesure, il faudra autant de récipients que de points souhaités. Les bocaux utilisés sont ensuite placés dans une étuve pour contrôler leur température. La Figure 43 schématise le montage utilisé :

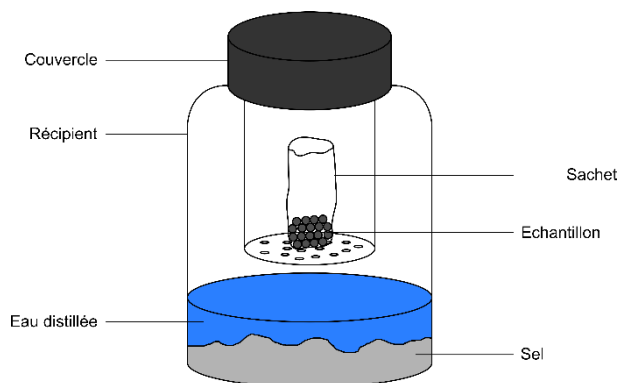


Figure 43 : Schéma du dispositif d'isothermes de sorption par solutions salines saturées.

Un sachet en fibres est utilisé pour contenir les particules. Sa présence entraîne une erreur de mesure sur la quantité d'eau sorbée par les échantillons qui sera intégrée dans le calcul de la masse d'eau sorbée.

Le sachet contenant la poudre est retiré du dispositif, puis pesé bout de trois semaines. Le même protocole est ensuite suivi tous les jours jusqu'à ce que la variation de masse soit négligeable. Pour cette étape, une balance (marque Sartorius®, modèle BP221S) de précision 0,1 mg (masse maximale : 220 g) est utilisée.

Tableau 11 : Valeurs d'Humidités Relatives (en %) obtenues en fonction de la température pour les différents sels (Météo-France).

T (°C)	Humidité Relative (%)										
	CsF	LiBr	LiCl	CH ₃ CO ₂ K	MgCl ²	K ₂ CO ₃	NaBr	KI	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
5		7,4 ± 0,8	13		33,6 ± 0,3	43,1 ± 0,5	63,5 ± 0,7	73,3 ± 0,3	75,7 ± 0,3	87,7 ± 0,5	98,5 ± 0,9
10		7,1 ± 0,7	13	23,4 ± 0,5	33,5 ± 0,2	43,1 ± 0,4	62,2 ± 0,6	72,1 ± 0,3	75,7 ± 0,2	86,8 ± 0,4	98,2 ± 0,8
15	4,3 ± 1,4	6,9 ± 0,6	12	23,4 ± 0,3	33,3 ± 0,2	43,2 ± 0,3	60,7 ± 0,5	71,0 ± 0,3	75,6 ± 0,2	85,9 ± 0,3	97,9 ± 0,6
20	3,8 ± 1,1	6,6 ± 0,6	12	23,1 ± 0,3	33,1 ± 0,2	43,2 ± 0,3	59,1 ± 0,4	69,9 ± 0,3	75,5 ± 0,1	85,1 ± 0,3	97,6 ± 0,5
25	3,4 ± 0,9	6,4 ± 0,5	11,3 ± 0,3	22,5 ± 0,3	32,8 ± 0,3	43,2 ± 0,4	57,6 ± 0,4	68,9 ± 0,2	75,3 ± 0,1	84,3 ± 0,3	97,3 ± 0,5
30	3,0 ± 0,8	6,2 ± 0,5	11,3 ± 0,2	21,6 ± 0,5	32,4 ± 0,1	43,2 ± 0,5	56,0 ± 0,4	67,9 ± 0,2	75,1 ± 0,1	83,6 ± 0,3	97,0 ± 0,4
35	2,7 ± 0,6	6,0 ± 0,4	11,3 ± 0,2		32,1 ± 0,1		54,6 ± 0,4	67,0 ± 0,2	74,9 ± 0,1	83,0 ± 0,3	96,7 ± 0,4
40	2,4 ± 0,5	5,8 ± 0,4	11,2 ± 0,2		31,6 ± 0,1		53,2 ± 0,4	66,1 ± 0,2	74,7 ± 0,1	82,3 ± 0,3	96,5 ± 0,5

d. Comparatif des méthodes utilisées

Le tableau suivant liste les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes décrites précédemment :

Tableau 12 : Tableau comparatif des différentes méthodes de détermination d'isothermes d'adsorption utilisées.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Microbalance de sorption	-Très bonne précision de mesure ($\pm 0,02$ mg). -Mesure de la masse, de l'humidité et de la température en continu. -Possibilité de dégazer l'échantillon directement dans la balance.	-Courant d'air ascendant pouvant entraîner les particules de faible masse. -Forte précision amoindrie par la faible masse déposée dans le creuset. -Sensible aux vibrations extérieures.
Colonne de sorption	-Possibilité de déposer une masse importante de poudre. -Courant d'air descendant. -Précision moyenne compensée par l'importante masse introduite.	-Perte de charge importante pour des dépôts conséquents -Humidification inhomogène en cas de formation de fissures (<i>i.e.</i> passages préférentiels)
Solutions salines saturées	-Précision de mesure ($\pm 0,2$ mg). -Possibilité de réaliser plusieurs points de mesures en même temps. -Méthode peu couteuse.	-Aucun débit gazeux, la cinétique est donc très lente (plus de deux semaines pour chaque point). -Masse introduite similaire à celle déposée dans la microbalance, mais précision plus faible. -Nécessité de limiter les pesées réalisées (possibilité de perturber les valeurs de masse : le sachet laisse échapper des particules).

3. Validation des trois méthodes de détermination d'isothermes

Pour obtenir des valeurs de masse d'eau sorbée exploitables, il est important de vérifier que les trois méthodes décrites précédemment donnent des valeurs identiques. Le meilleur moyen de valider les protocoles est de réaliser l'isotherme de sorption d'un échantillon à l'aide de chaque dispositif. Nous avons donc sélectionné le zinc-aluminium, puis réalisé l'isotherme à 30 °C pour la microbalance Setaram® et pour les solutions salines et à 20 °C pour la colonne de sorption. La Figure 44 présente les isothermes de sorption obtenues avec les trois méthodes :

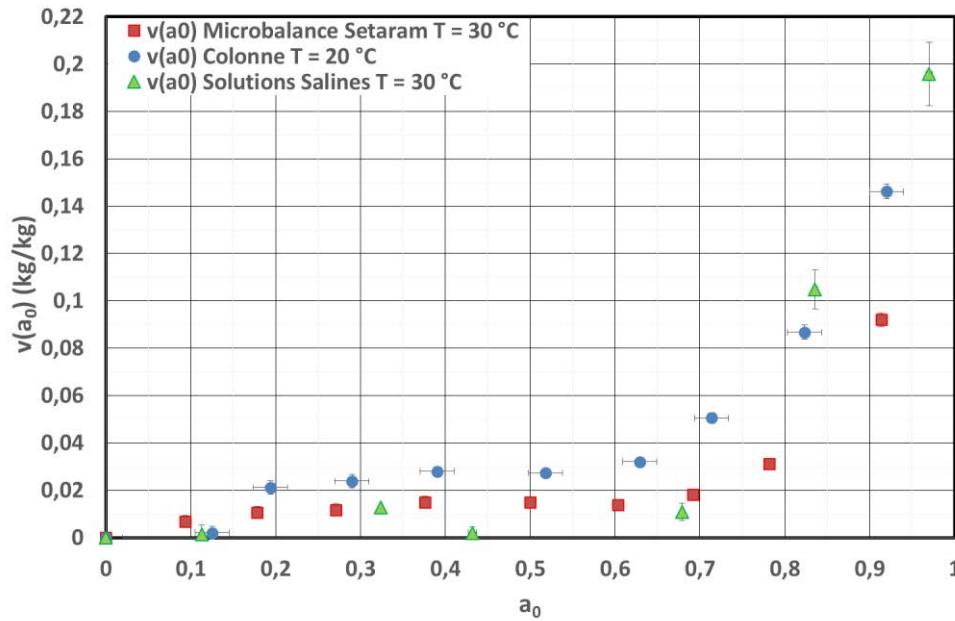


Figure 44 : Isotherme de sorption du zinc-aluminium obtenu par trois méthodes différentes.

D'après la Figure 44, nous remarquons que les trois méthodes donnent des résultats très proches les uns des autres. Comme nous l'avons explicité précédemment, la technique des solutions salines concentrées a une précision plus faible.

Aux vues de ces résultats, nous pouvons affirmer que les trois méthodes sont utilisables, il faudra toutefois utiliser celle des solutions salines uniquement pour des masses plus importantes de particules afin de minimiser les erreurs de mesures.

Trois dispositifs de détermination d'isothermes de sorption ont été présentés dans cette partie. La microbalance et la colonne de sorption sont bien adaptées pour des échantillons sorbant de faibles masses d'eau. En effet, la microbalance possède une très bonne précision de mesure tandis que la colonne de sorption permet d'obtenir la masse d'eau sorbée par une masse importante de poudre. Ces deux méthodes seront donc utilisées pour tracer les isothermes de sorption des poudres nanostructurées présentées précédemment. En revanche, comme la précision de mesure de la méthode des solutions salines saturées est faible, cette technique permettra uniquement d'obtenir un ordre de grandeur de la masse d'eau sorbée et servira donc de vérification « grossière » des isothermes obtenus par les deux autres dispositifs.

La partie suivante présente, dans un premier temps, les isothermes de sorption de chacune des poudres étudiées que nous comparons à celles données par le modèle AC. Enfin, nous proposerons une étude de sensibilité du modèle en étudiant l'impact de la porosité et l'importance de la détermination du paramètre k sur la modélisation.

IV. COMPARAISON EXPERIENCES/MODELISATION

1. Données expérimentales

Les données expérimentales des isothermes de poudres nanostructurées sont regroupées dans la figure suivante :

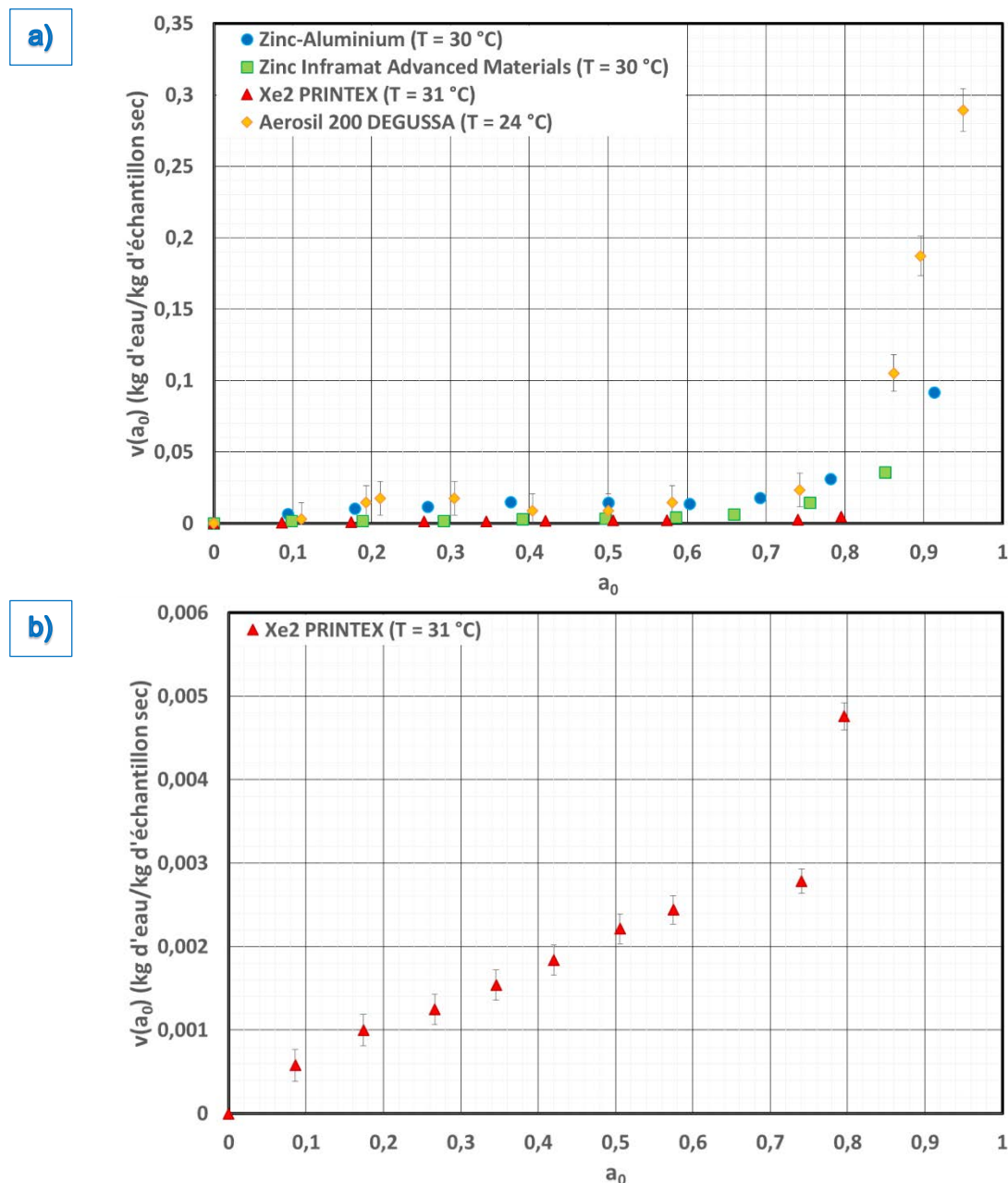


Figure 45 : Isothermes de sorption de l'eau réalisées par la microbalance Setaram® pour les échantillons de Zinc-Aluminium à 30 °C, Zinc Inframat Advanced Materials à 30 °C, Xe2 PRINTEX à 31 °C (agrandie sur le schéma b)) et par la colonne de sorption pour l'Aerosil 200 à 24 °C.

L'isotherme de sorption obtenue pour l'échantillon de zinc-aluminium à 30 °C (de type II selon la classification de Brunauer, Deming et Teller)) est généralement caractéristique d'adsorbants non-poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée croît de façon homogène. L'isotherme d'adsorption, initialement convexe dans la zone d'activité 0 -

0,1 (passage de 0 à 0,09 kg d'eau/kg de Zn-Al sec) ; indique une bonne interaction entre l'adsorbant et l'échantillon. De plus, à partir d'une activité de 0,7 la quantité d'eau sorbée augmente exponentiellement. Cela signifie qu'à partir de cette valeur d'activité, le phénomène de condensation devient majoritaire.

L'échantillon de Zinc d'Inframat Advanced Materials possède une isotherme de type III, *i.e.* l'allure de la courbe indique que les interactions entre la vapeur d'eau et les particules sont faibles. Il semblerait que la condensation capillaire prenne une certaine importance pour une activité supérieure à 0,7.

L'isotherme de sorption du Xe2 PRINTEX (Figure 45) possède une allure similaire à celle obtenue pour l'échantillon de zinc-aluminium. Pour une activité comprise entre 0 et 0,7 une isotherme de type II est obtenue (caractéristique de l'adsorption multimoléculaire). Au-delà de cette valeur le phénomène de condensation capillaire devient prépondérant, ce qui se traduit par une augmentation rapide de la quantité d'eau captée. La quantité d'eau retenue par le Xe2 est très faible comparée au Zinc-Aluminium (nous notons une augmentation de la masse de la poudre de 0,5 % pour une activité de 0,8 contre 3 % pour le Zn-Al).

Enfin, l'allure de l'isotherme obtenue pour l'aerosil 200 DEGUSSA semble être également de type II pour les faibles valeurs d'activité. Nous pouvons observer une augmentation rapide de la quantité d'eau sorbée par l'échantillon à partir d'une activité de 0,7 - 0,8. Cette augmentation est certainement due à la condensation capillaire qui semble être plus importante comparées aux autres échantillons.

2. Confrontation modèle/expériences

Les résultats obtenus par les expériences de sorption de l'eau sur les différents échantillons ont été comparés aux données modélisées. Pour tester la sensibilité du modèle, trois valeurs de diamètre de particules primaires (d_{pp}) ont été sélectionnées (correspondant au diamètre médian $\pm$ l'écart type).

a. Zinc-Aluminium

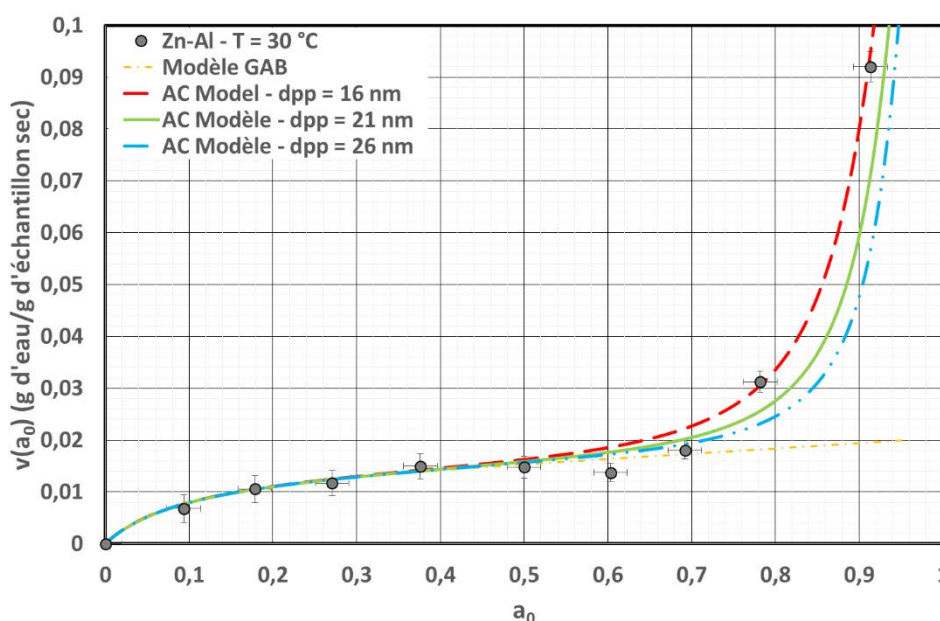


Figure 46 : Isotherme de sorption du zinc-aluminium à 30 °C. Comparaison entre les données expérimentales et modélisées pour trois valeurs de diamètre de particules.

La Figure 46 nous indique que le modèle GAB n'est valable que pour une activité inférieure à 0,7. Au-delà, il sous-estime nettement la quantité d'eau réellement captée par l'échantillon. A partir de cette valeur d'activité l'AC Model montre une augmentation rapide de la masse d'eau sorbée. Ce nouveau modèle semble représenter de façon plus que satisfaisante les données expérimentales. Ainsi, en comparant le nouveau modèle à l'équation GAB, nous pouvons en déduire que le phénomène de condensation capillaire devient majoritaire pour une activité avoisinant 0,7 à 30 °C (soit pour une humidité absolue d'environ 18,5 g d'eau/kg d'air sec). De plus, concernant l'influence du diamètre des particules primaires, plus il augmente, plus la quantité d'eau condensée sera faible. Ces observations seront abordées en détails dans la partie **A.IV.2.e**. Les données de l'AC Model sont regroupées dans le Tableau 13.

Les valeurs de v_{mG} , c_G , k ont été obtenues par ajustement graphique tandis que Z et t l'ont été par le calcul.

Tableau 13 : Valeurs des constantes de l'AC Model, de l'épaisseur de la couche adsorbée t et du coefficient de détermination R_c^2 pour l'échantillon de zinc-aluminium à 30 °C.

d_{pp} (nm)	v_{mG} (kg d'eau/kg d'air sec)	c_G	k	Z	t ($a_0 = 0,5$) (Å)	R_c^2
16	$1,52 \times 10^{-2}$	32,43	0,3072	2,33	4	0,995
21						0,987
26						0,967

b. Xe2 PRINTEX

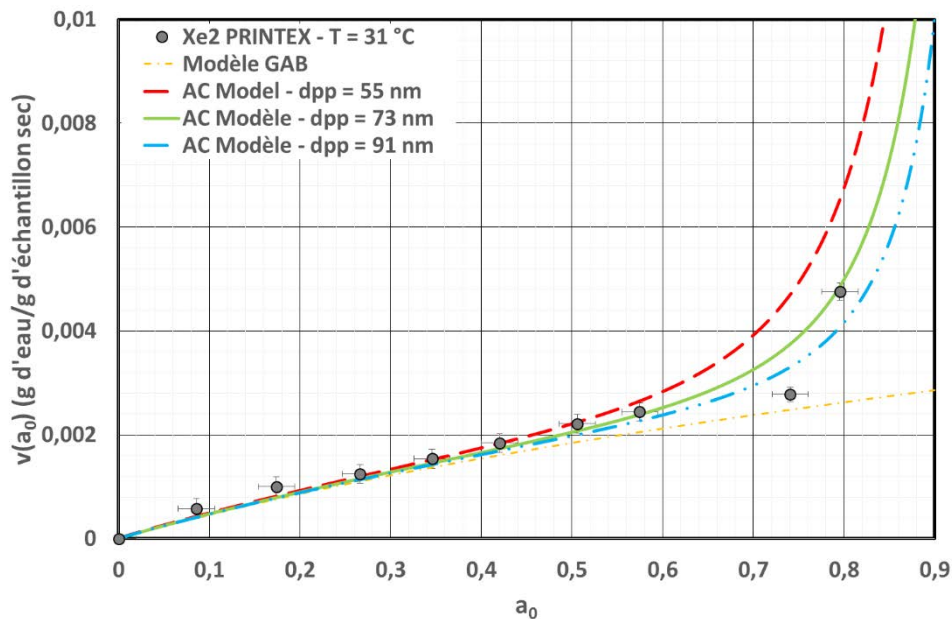


Figure 47 : Isotherme de sorption du Xe2 PRINTEX à 31 °C. Comparaison entre les données expérimentales et modélisées pour trois valeurs de diamètre de particules.

L'allure de l'isotherme de sorption de l'échantillon de Xe2 PRINTEX ressemble à celle obtenue pour le zinc-aluminium. En effet, pour une activité inférieure à 0,7, le modèle GAB représente les données expérimentales avec une bonne précision. Cela nous indique que pour une activité comprise entre 0 et 0,7, le phénomène prépondérant est l'adsorption multimoléculaire. En revanche, au-delà de 0,7 en activité, seul le modèle d'adsorption-condensation décrit convenablement la réalité. Cela signifie que pour une humidité relative

supérieure à 70 % à une température de 31 °C (soit $w = 19,8$ g d'eau/kg d'air sec) le phénomène de condensation capillaire devient majoritaire.

Les constantes utilisées par l'AC Model sont données dans le Tableau 14 :

Tableau 14 : Valeurs des constantes de l'AC Model, de l'épaisseur de la couche adsorbée t et du coefficient de détermination R_c^2 pour l'échantillon de Xe2 PRINTEX à 31 °C.

d_{pp} (nm)	v_{mG} (kg d'eau/kg d'air sec)	c_G	k	Z	t ($a_0 = 0,5$) (Å)	R_c^2
55	$4,70 \times 10^{-3}$	6,59	0,1575	2,31	3	0,940
73						0,956
91						0,953

c. Zinc Inframat Advanced Materials

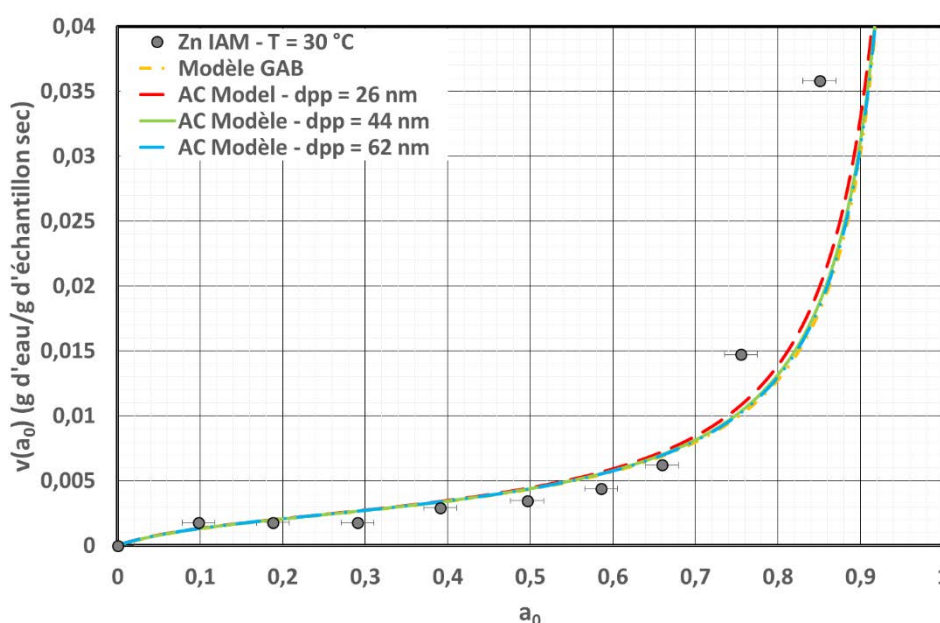


Figure 48 : Isotherme de sorption du zinc IAM à 30 °C. Comparaison entre les données expérimentales et modélisées pour trois valeurs de diamètre de particules.

Pour l'échantillon de zinc IAM, les données modélisées par l'équation GAB sont plus proche de la réalité que pour les autres échantillons, un léger écart est observé à partir d'une activité de 0,7. La faible différence entre l'AC Model et l'équation GAB nous indique que le phénomène de condensation capillaire est presque négligeable. Cela peut s'expliquer par la forte densité de cet échantillon qui entraîne un faible nombre de particules pour une même masse (comparé aux deux autres poudres). De plus, l'épaisseur de la couche adsorbée est de 5 Å pour une activité de 0,5 – valeur la plus élevée des trois échantillons. Cette grande épaisseur réduit l'espace disponible pour la condensation capillaire et par conséquent son importance.

Les valeurs des constantes utilisées sont les suivantes :

Tableau 15 : Valeurs des constantes de l'AC Model, de l'épaisseur de la couche adsorbée t et du coefficient de détermination R_c^2 pour l'échantillon de zinc IAM à 30 °C.

d_{pp} (nm)	v_{mG} (kg d'eau/kg d'air sec)	c_G	k	Z	t ($a_0 = 0,5$) (Å)	R_c^2
26	$2,35 \times 10^{-3}$	8,87	1,025	3,19	5	0,950
44						0,944
62						0,942

Nous pouvons remarquer que la valeur de k utilisée est proche de 1, cela nous révèle que le modèle utilisé est quasi-similaire à une équation de type BET. En d'autres termes, l'application de cette constante est quasi-négligeable. Il est donc possible de supposer que l'état physique des molécules dans chaque couche est équivalent.

d. Aerosil 200 DEGUSSA Hydrophile

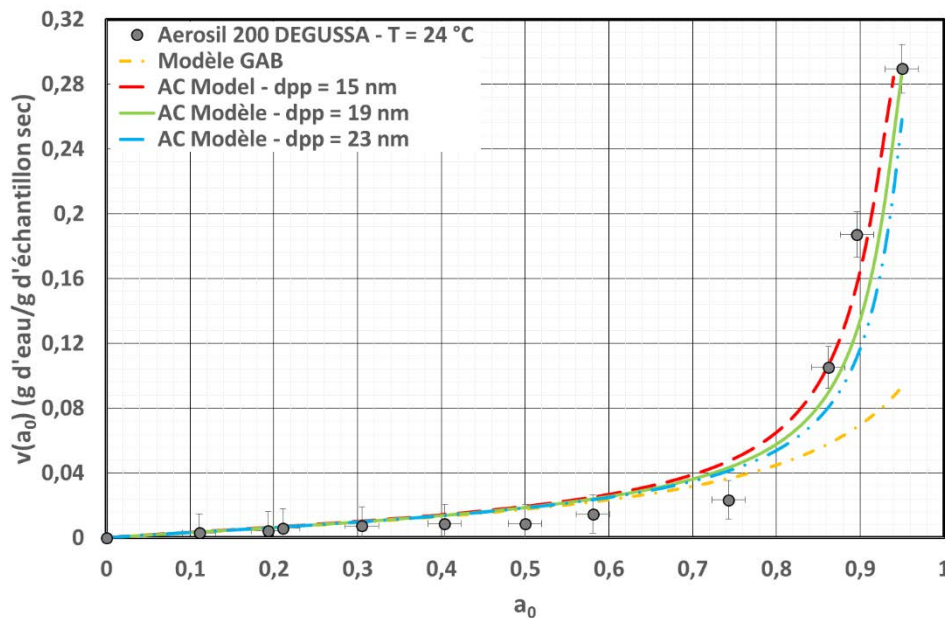


Figure 49 : Isotherme de sorption de l'Aerosil 200 DEGUSSA Hydrophile à 24 °C. Comparaison entre les données expérimentales et modélisées pour trois valeurs de diamètre de particules.

Les valeurs de masse d'eau sorbée modélisées par le modèle GAB pour l'Aerosil 200 DEGUSSA sont faibles sur toute la gamme d'activité. De plus, l'écart entre le modèle GAB et les valeurs réelles pour des activités supérieures à 0,8 permet d'affirmer que la condensation devient majoritaire pour les fortes valeurs d'activité.

Les valeurs des constantes utilisées sont les suivantes :

Tableau 16 : Valeurs des constantes de l'AC Model, de l'épaisseur de la couche adsorbée t et du coefficient de détermination R_c^2 pour l'échantillon d'Aerosil 200 DEGUSSA à 24 °C.

d_{pp} (nm)	v_{mG} (kg d'eau/kg d'air sec)	c_G	k	Z	t ($a_0 = 0,5$) (Å)	R_c^2
15	$1,48 \times 10^{-2}$	2,35	0,897	2,10	3	0,984
19						0,961
23						0,953

e. Comparaison entre les isothermes de sorption

Dans cette partie, nous avons comparé les valeurs sorbées par les quatre isothermes présentés précédemment, pour deux valeurs d'activité (0,8 et 0,9).

Tableau 17 : Valeurs de masse d'eau sorbée par masse d'échantillon sec (calculée par le modèle AC) à $a_0 = 0,8$ et $0,9$ pour différents diamètres de particules.

	Diamètre d_{pp} (nm)	$v(a_0 = 0,8)$ (kg/kg)	$v(a_0 = 0,9)$ (kg/kg)
Zinc-aluminium	16	0,033	0,080
	21	0,028	0,059
	26	0,024	0,047
Xe2 PRINTEX	55	0,007	0,021
	73	0,005	0,014
	91	0,004	0,010
Zn IAM	26	0,014	0,033
	44	0,013	0,031
	62	0,013	0,031
Aerosil 200 DEGUSSA hydrophile	15	0,065	0,164
	19	0,058	0,134
	23	0,054	0,116

Comme nous pouvons le constater, l'échantillon d'Aerosil 200 sorbe la plus grande quantité d'eau. De plus, la quantité d'eau sorbée est inversement proportionnelle au diamètre des particules primaires. Ce constat s'explique par l'augmentation de la surface spécifique des particules (pour une même masse de particule), qui va accroître l'importance du phénomène d'adsorption (phénomène surfacique). De plus, la diminution du diamètre des particules primaires induit une augmentation du nombre de particules (à masse constante) et donc un accroissement du nombre total de point de contact. De ce fait, la quantité d'eau condensée est plus importante.

Pour finir, nos observations au MET montrent que les particules de zinc IAM sont polydispersées, ce qui peut expliquer la légère différence entre les données expérimentales et modélisées. En effet, dans ce cas, la relation de Meissner *et al.* pour le calcul du nombre de coordination n'est plus applicable.

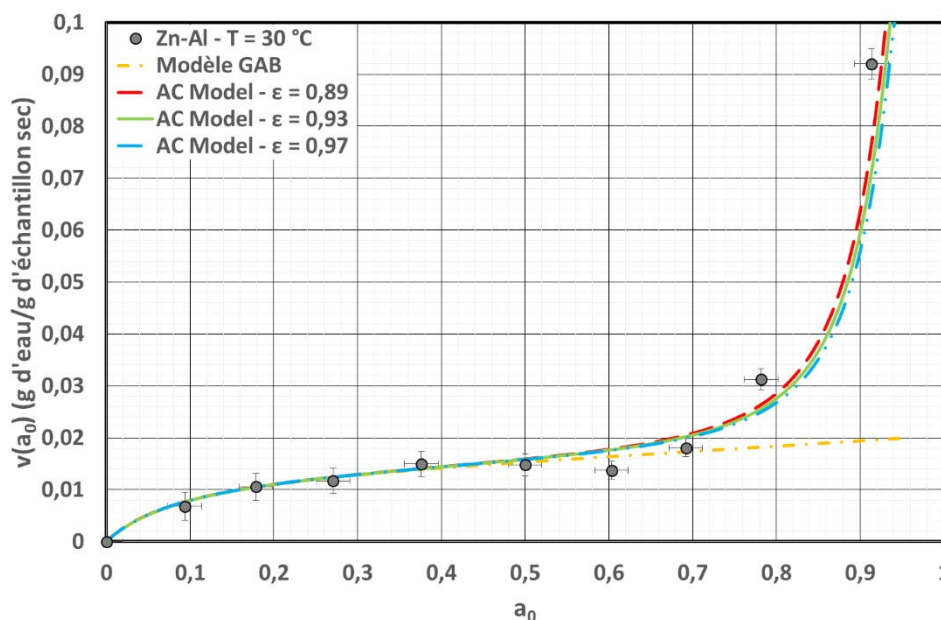
3. Influence de la porosité de l'échantillon

Comme nous l'avons précisé dans la partie matériel et méthodes, la porosité utilisée par le modèle AC est celle déterminée expérimentalement dans une colonne de verre. Cependant, l'échantillon n'est pas conditionné de la même manière dans le sachet. Par conséquent, une erreur sur la détermination de la porosité est inévitable. En conséquence, nous allons vérifier si ce paramètre est primordial pour la précision des valeurs modélisées.

Ainsi, les résultats des expériences de sorption pour le zinc-aluminium ont été comparées à l'aide des modèles GAB et AC pour trois valeurs de porosité différentes (correspondant à la porosité $\pm$ l'erreur absolue). Seul cet échantillon est utilisé, étant donné qu'il possède la plus grande quantité d'eau condensée. Les valeurs des porosités, diamètre de particules, coordonnance et coefficient de corrélation sont données dans le tableau suivant :

Tableau 18 : Valeurs de porosité, diamètre de particules primaires, nombre coordination et coefficient de détermination pour l'échantillon de zinc-aluminium.

Porosité (%)	d_{pp} (nm)	Gamme du nombre de coordination	R_c^2
89	21	$2,20 < Z < 2,57$	0,990
93			0,987
97			0,983

Figure 50 : Isotherme de sorption du zinc-aluminium à 30 °C pour trois valeurs de porosité et pour $d_{pp} = 21$ nm.

Bien que le phénomène de condensation capillaire soit important pour le zinc-aluminium, nous n'observons pas un changement significatif de la quantité d'eau sorbée. Pour une variation de 8 % en porosité, le changement sur le nombre de coordination est de 0,37 (soit 16,8 %). Cependant, la quantité d'eau sorbée n'est que légèrement affectée par ce changement. Précisons également, que la variation de porosité ne modifie quasiment pas la masse d'eau calculée pour les autres échantillons.

4. Influence du paramètre k de l'équation GAB

La détermination du paramètre k est essentielle pour l'expression de l'équation GAB. En effet, une erreur sur sa valeur peut entraîner des valeurs de v_{mG} et c_G erronées et par conséquent, une modification importante de l'épaisseur des couches adsorbées (notée t). Pour finir, cela va également induire une erreur sur le volume d'eau condensé entre les particules. Comme cela a été souligné dans la partie bibliographique, le paramètre k est obtenu par ajustement graphique de l'équation transformée $F(GAB)$ sur les points expérimentaux. Puis, en utilisant la valeur de k correspondant au plus grand coefficient de détermination R_c^2 , les deux autres paramètres de cette équation sont calculés.

Malheureusement, dans certains cas, il est impossible de procéder de cette façon. En effet, même si les constantes k , v_{mG} et c_G sont conformes à celles obtenues dans la littérature (en termes d'ordre de grandeur), il se peut que le modèle GAB calcule des valeurs de masse d'eau sorbées aberrantes. Pour illustrer cela, nous avons choisi de représenter R_c^2 en fonction de k pour l'échantillon d'Aerosil 200 :

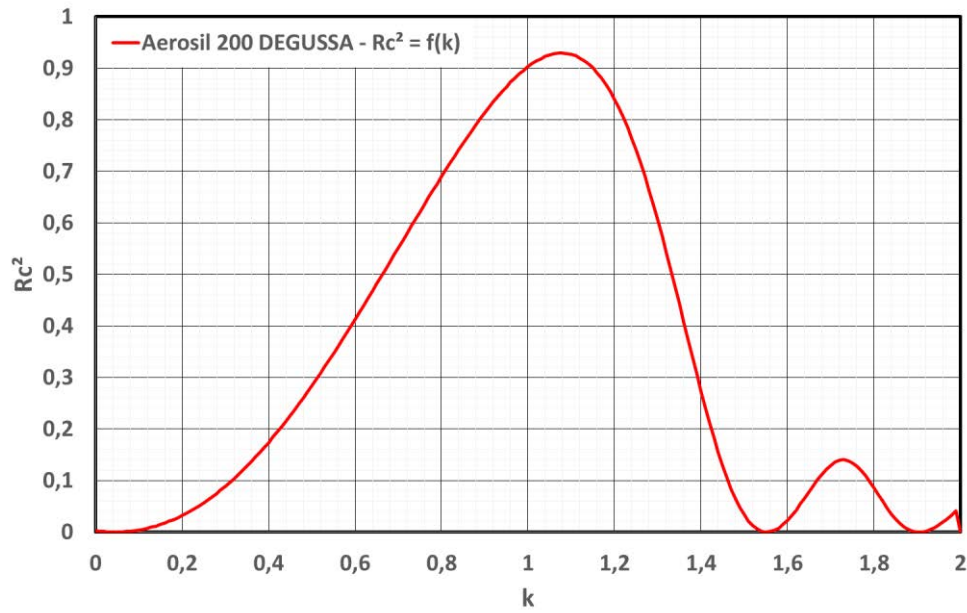


Figure 51 : R_c^2 en fonction de k pour l'échantillon d'Aerosil 200 DEGUSSA.

Nous pouvons remarquer que pour une seule valeur du coefficient de détermination, il peut y avoir plusieurs valeurs de k . En revanche, pour la valeur maximale de R_c^2 , il n'existe qu'une et une seule valeur de k . Nous allons donc utiliser cette valeur du coefficient de détermination pour obtenir k et calculer ensuite v_{mG} et c_G (à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation $F(GAB)$) :

Tableau 19 : Coefficient de détermination maximum obtenu par régression linéaire et valeurs de k , v_{mG} et c_G correspondantes.

R_c^2	k	v_{mG}	c_G
0,929	1,08	$5,82 \cdot 10^{-3}$	11,42

Comme nous pouvons le constater, les trois constantes obtenues sont en accord avec celles données par la littérature (Andrade et al. 2011). Nous utiliserons donc ces valeurs pour obtenir les valeurs modélisées par l'équation GAB et vérifier la pertinence d'une modélisation de ce type :

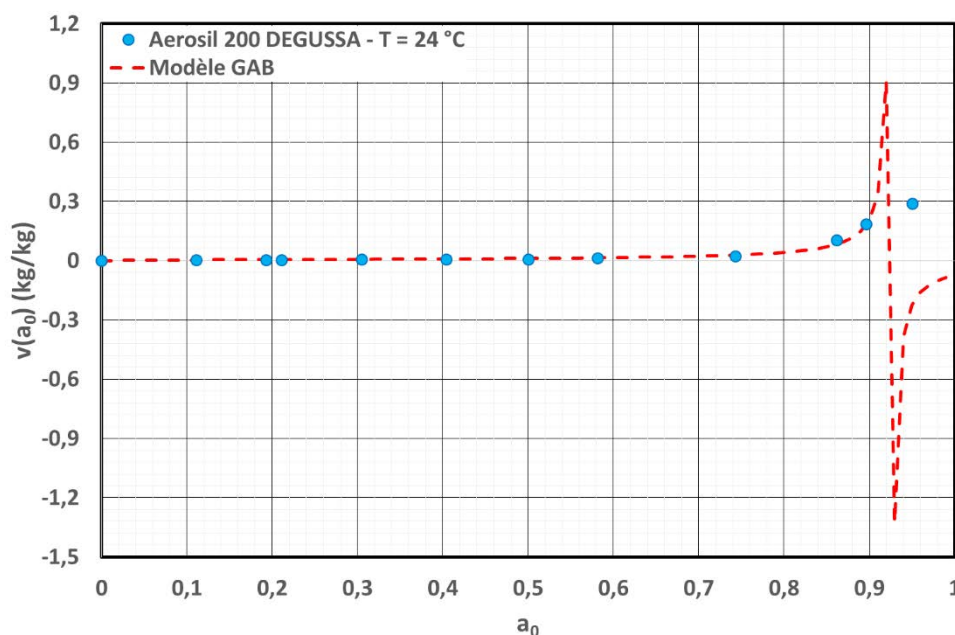


Figure 52 : Isotherme de sorption de l'Aerosil 200 DEGUSSA à 24 °C et valeurs du modèle GAB obtenues pour le coefficient de détermination F(GAB) maximum.

Bien que les constantes GAB soient du bon ordre de grandeur, le modèle GAB ne possède aucun sens physique. En effet, pour une activité supérieure à 0,9 la quantité d'eau calculée devient négative. La modélisation des données expérimentales par l'équation GAB est un ajustement multiparamètres. C'est pourquoi, un programme informatique (encodé à l'aide de Matlab®) a été réalisé dans le cadre de ces travaux pour trouver de façon itérative et conditionnelle les couples de constantes GAB les plus pertinents pour nos essais de modélisation. Il est important de préciser que toutes les constantes présentées dans ce rapport (sauf celles du Tableau 19) sont issues de ce modèle.

Par ailleurs, la détermination des constantes GAB dépend des contraintes imposées au programme, il est important de préciser que l'obtention de c_G , v_{mG} et k sera dépendant de ces conditions.

Cette étude a permis de comparer deux modèles théoriques (celui d'adsorption-condensation développé au cours de cette étude et l'équation GAB) aux résultats expérimentaux de sorption de l'eau sur différents échantillons. Ceci a permis de mettre en lumière la sous-estimation de la masse d'eau sorbée calculée par l'équation GAB aux hautes valeurs d'activité (supérieure à 0,7 – 0,8) pour des particules nanostructurées. L'AC Model semble, quant à lui, représenter la quasi-totalité de la gamme d'activité. Les coefficients de détermination obtenus pour ce modèle et les données expérimentales sont plus que satisfaisants. Une étude de sensibilité a également confirmé que le paramètre déterminant était la dimension des particules primaires. En effet, lorsque la taille des particules décroît, il y a un plus grand nombre de particules (i.e. de points de contact) pour la même masse de lit de particules.

Cependant, la finalité de cette étude et de caractériser la perte de charge du milieu poreux et du filtre sur lequel il est déposé. Si l'on en croit les travaux de Hajra (Hajra et al. 2003), l'humidité de l'air peut également avoir une influence sur la masse du filtre. Il semble donc judicieux de pouvoir modéliser la prise en masse du filtre. Ainsi, un modèle d'adsorption-condensation a été développé au cours de cette étude. Le lecteur intéressé par ces équations est invité à se reporter à l'annexe B.

V. CONCLUSION

Ce chapitre s'est intéressé à la modélisation de la masse d'eau sorbée par un lit de particules et par des fibres (annexe B). Ces deux modèles sont en fait la réunion de deux équations décrivant chacune un phénomène physique différent. La première d'entre elles est l'équation GAB issue de la littérature et qui décrit l'adsorption multimoléculaire. La seconde – qui a été développée dans le cadre de la thèse – concerne la condensation capillaire et repose sur la loi de Kelvin.

Pour le cas de particules sphériques, plusieurs hypothèses ont été nécessaires. Tout d'abord, les particules sont supposées sphériques, non-poreuse, adjacentes et de même dimension. Ensuite, la surface du pont capillaire est supposée plane et non incurvée (ménisque plat). La loi de Kelvin est ensuite utilisée pour déterminer le rayon minimal du pore (noté h) dans lequel peut se condenser la vapeur. Puis, en calculant l'épaisseur de la couche adsorbée (par la méthode de Lippens et de Boer), et en la déduisant de h il est possible de prendre en compte l'interaction entre l'adsorption et la condensation. De ce fait, la quantité d'eau condensée est dépendante de celle adsorbée. Enfin en additionnant cette dernière à la masse adsorbée, l'équation finale de modélisation des isothermes de sorption est obtenue (appelée **AC Model**). Cette nouvelle équation a été vérifiée, en comparant ses données calculées à celles obtenues expérimentalement sur plusieurs échantillons de granulométries et de formes différentes. Dans tous les cas, nous trouvons que l'AC Model représente de façon satisfaisante les données expérimentales sur la quasi-totalité de la gamme d'activité (contrairement à l'équation GAB, qui sous évalue la quantité d'eau réellement sorbée à partir d'une activité de 0,8). Le paramètre déterminant est le diamètre des particules primaires constituant l'échantillon. Plus il sera petit, plus le phénomène de condensation sera important. De ce fait, lorsque la dimension des particules primaires s'approchera du micromètre, la quantité d'eau condensée sera négligeable devant celle adsorbée. Dans ce cas précis, seule l'équation GAB sera nécessaire pour calculer la masse d'eau captée par l'échantillon.

L'approche effectuée pour le cas des fibres (Annexe B) est similaire mais pour une géométrie cylindrique. Le principal problème réside dans l'impossibilité de déterminer de façon précise la quantité d'eau condensée. En effet, de par leur arrangement dans l'espace, il est nécessaire d'exprimer expérimentalement un angle moyen de contact entre les fibres difficile à évaluer. Pour pallier ce problème, le modèle a été mis au point pour deux configurations géométriques extrêmes. La première suppose deux fibres placées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. La seconde s'attache à modéliser la masse d'eau maximale condensée, pour deux fibres ayant une ligne de contact (et donc placées parallèlement). Il faut toutefois noter que ce modèle n'a pu être vérifié que sur un seul échantillon de fibres de cellulose issu de la littérature (Belbekhouche et al. 2011) dont la dimension des fibres étaient nanométriques. Nous observons que les deux séries de données modélisées encadrent les données expérimentales.

Il est important de préciser que plusieurs hypothèses simplificatrices ont été posées pour le développement de ces deux modèles. La première concerne la détermination de la tension superficielle qui est considérée comme constante pendant tout le processus d'augmentation du volume du pont capillaire. Or dans la réalité, sa valeur devrait décroître au fur et à mesure et donc donner une quantité d'eau condensée plus faible. La seconde a trait à la surface du pont capillaire qui est supposé entièrement lisse. Pour accroître la précision de l'AC Model, il est indispensable de soustraire le volume d'eau formé par la création du ménisque. Pour effectuer cette correction il faudrait utiliser la loi de Kelvin applicable aux interfaces sphériques. Cela reviendrait donc à diviser h par deux (d'après la loi de Laplace) et à mettre au point une équation dépendante du rayon de courbure du ménisque facilement applicable. L'autre simplification est le caractère monodisperse de la distribution granulométrique des particules primaires, qui est rarement le cas d'échantillons réels. L'introduction d'un écart-type géométrique pourrait améliorer le domaine d'application de ce modèle. La dernière hypothèse

concerne le caractère non poreux des échantillons. Par conséquent, pour des échantillons présentant une porosité interne (ex : le charbon actif), le modèle développé sera inutilisable.

Pour finir, la somme de ces deux équations ne permet pas de prédire les données expérimentales. En effet, contrairement à la partie condensation capillaire, les constantes de l'équation GAB doivent être déterminées par ajustement graphique. La connaissance de l'isotherme de sorption ou l'utilisation d'abaques sont indispensables pour représenter précisément les données expérimentales. Malheureusement, bien qu'il existe bon nombre de données sur les poudres micrométriques (Iglesias and Chirife 1982), nous sommes confrontés à un manque de données en ce qui concerne les échantillons nanostructurés.

PARTIE B : INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA PERTE DE CHARGE DE LIT DE PARTICULES FINES & ULTRAFINES

Comme nous l'avons souligné dans la partie précédente, le but de cette étude est de caractériser la variation de perte de charge de filtres pré-colmatés sous contrainte humide. Un gâteau de particules pouvant être considéré comme un milieu granulaire, cette partie présente, dans un premier temps, la description générale des milieux poreux. Ensuite, nous regrouperons les données de la littérature concernant l'influence de l'humidité sur les particules constitutives de ces milieux.

I. ETAT DE L'ART SUR LES MILIEUX POREUX

1. Caractérisation des milieux poreux

Un milieu poreux est défini comme tout matériau contenant des petits espaces vides nommés pores (susceptible de contenir un fluide) délimité par une matrice solide et qui est perméable à un écoulement de fluide (Nicolas 2003). Ces pores peuvent être connectés ou non et remplis partiellement ou totalement de liquide ou de gaz. Les milieux poreux peuvent être consolidés, comme une roche par exemple, ou non consolidés, comme un sable ou un empilement de billes (Costa 2007). Le travail réalisé dans cette thèse concerne des milieux poreux non consolidés.

Un milieu poreux est un milieu polyphasique constitué par un ensemble de particules solides en contact avec un gaz et/ou un liquide. L'exemple typique est le sable sec (solide-air), le sable humide (air-eau-solide) ou du sable saturé (eau-solide). Il est bien connu que le sable humide se comporte très différemment du sable sec ou du sable saturé. Le sable humide peut présenter des fissures verticales, se rompre pour enfin s'écrouler. Dans ce cas, les interactions avec le gaz sont dans la plupart des cas négligeables.

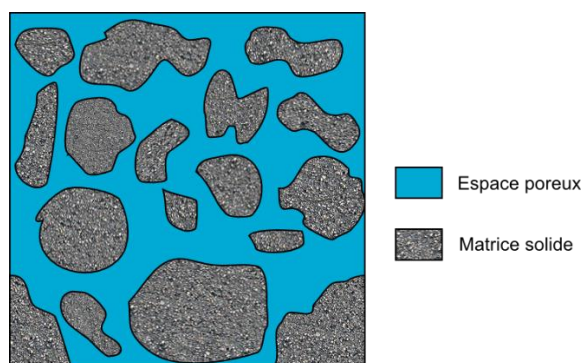


Figure 53 : Représentation schématique de l'espace poreux et de sa matrice solide. (Daïan 2013)

Trois paramètres permettent de définir un milieu poreux, la porosité (également appelée fraction de vide), la perméabilité ainsi que le nombre de coordination (intrinsèquement lié à la porosité, cf. partie A). Ils indiquent l'aptitude d'un milieu poreux à être traversé par un écoulement. Ce sont des variables macroscopiques, autrement dit, elles ont besoin d'être estimées sur un volume contenant de nombreuses entités microscopiques pour avoir du sens. C'est ce que traite la prochaine partie en abordant la définition de volume élémentaire représentatif.

a. Volume élémentaire représentatif

Les milieux poreux ont une géométrie extrêmement complexe. En effet, en fonction de l'échelle à laquelle se place l'observateur, le milieu ne possède pas la même porosité (Figure 54). Pour obtenir une description continue d'un milieu microscopiquement hétérogène, il faut se placer à une échelle macroscopique pour observer les phénomènes et quantifier les grandeurs physiques. C'est pourquoi, il est indispensable de définir un volume élémentaire intégrant suffisamment de matière pour être représentatif des phénomènes étudiés (Coussy 1991). Pour ce faire, il suffit de représenter la porosité du milieu en fonction du rayon d'une sphère centrée sur un point quelconque. Pour des rayons plus petits que r (de l'ordre de grandeur des pores), la porosité varie en fonction du rayon de la sphère dû aux fluctuations microscopiques du milieu. Pour des rayons plus grands que r , la porosité reste constante en fonction du rayon de la sphère jusqu'à une valeur de rayon R des hétérogénéités macroscopiques. Il est possible de définir une valeur macroscopique de la porosité comprise entre r et R , et donc assimiler le milieu à un milieu continu. r est appelé Volume Elementaire Représentatif (VER ou REV en anglais) (Bear 1988)

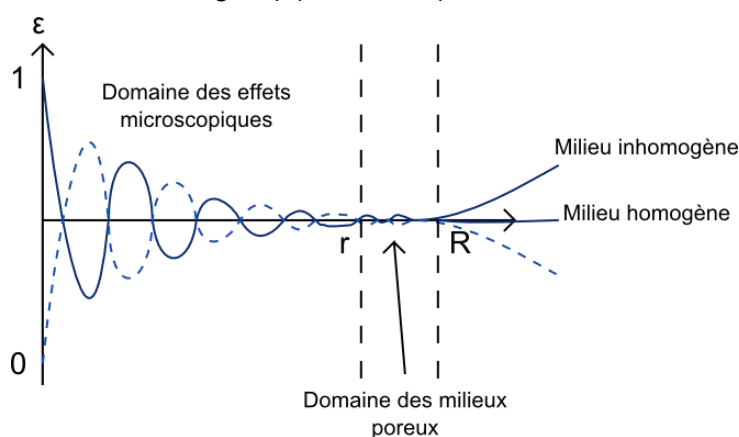


Figure 54 : Variation de la porosité en fonction du rayon de la sphère sur laquelle la mesure est effectuée. Introduction de la notion de volume élémentaire représentatif (correspondant à $4/3 \pi r^3$). (D'après Bear, 1988)

b. Distribution de taille des pores

Lorsque l'on parle d'espace poreux, il est indispensable de définir le mot « pore ». En effet, dans le domaine des milieux poreux, une des expressions fréquemment employée est « à l'échelle du pore », c'est pourquoi il existe dans la classification usuelle des trois types de tailles de pores : les micropores, les mésopores et les macropores. (Daïan 2013)

i. Les micropores

Il est assez aisé de définir une limite inférieure à la taille des micropores, c'est la taille de la plus petite molécule de fluide qui puisse s'y loger. Dans le cas de la sorption d'eau, cette limite correspond au diamètre de la molécule d'eau (0,343 nm). Ainsi, aux vues de la faible dimension de ces pores, seules quelques molécules peuvent séjourner dans ce type de pore. Ainsi, les propriétés physiques des fluides telles que la viscosité ou la tension superficielle n'ont également plus cours et même la notion de pression devient problématique.

ii. Les mésopores

On commence à parler de mésopores lorsque la taille des pores (de l'ordre de 3 nm) est suffisante pour abriter une phase liquide. Le liquide piégé à l'intérieur est qualifié de capillaire, c'est-à-dire que sa pression est gouvernée par la tension superficielle du fluide situé à l'interface entre l'atmosphère et la matrice poreuse.

iii. Les macropores

La limite entre mésopores et macropores a été fixée par les chimistes étudiant l'adsorption, entre 50 et 100 nanomètres. Pour cette taille de pores, la pression de la vapeur au contact du liquide confiné devient pratiquement indiscernable de la pression de vapeur saturante. Tout comme dans le cas des mésopores, c'est la capillarité qui régit la pression du liquide.

c. Paramètres clés

Trois paramètres permettent de caractériser les milieux poreux : la porosité, la perméabilité et la coordinence. La perméabilité d'un matériau correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Aux vues de la problématique de l'étude, nous nous attacherons à lister quelques-unes des lois permettant de relier ce gradient de pression (ou perte de charge) aux caractéristiques intrinsèque du milieu poreux (perméabilité, porosité).

La coordinence ayant été décrite dans la partie précédente, nous nous attacherons uniquement à décrire la porosité et la perte de charge dans ce paragraphe.

i. Porosité

Le principal paramètre décrivant un milieu poreux est la porosité (Adler 1992) qui est définie par :

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \quad \text{Éq. 64.}$$

Cette grandeur varie donc entre 0 (pour un solide plein) et 1 (qui correspond à un volume entièrement vide). Généralement, cette grandeur est associée à la fraction volumique de solide (également appelée compacité) noté α :

$$\varepsilon + \alpha = 1 \quad \text{Éq. 65.}$$

La fraction volumique de solide peut être aussi exprimée en fonction de la masse m d'un lit de particules, de la masse volumique ρ_p des particules constitutives du milieu, de la section de passage Ω du fluide dans le milieu et de la hauteur du lit des particules :

$$\alpha = \frac{m}{\Omega \cdot \rho_s \cdot H} \quad \text{Éq. 66.}$$

ii. Perte de charge

Cette partie expose quelques modèles permettant de calculer la perte de charge dans un milieu poreux dit « vierge ».

Ecoulement en régime laminaire :

L'étude fondatrice de l'écoulement de fluides dans les milieux poreux a été mise au point par Henry Darcy en 1856 (Darcy 1856). La loi de Darcy s'applique à un milieu poreux homogène et isotrope parcouru par un fluide incompressible à faible vitesse (en régime laminaire) :

$$\Delta P = \frac{1}{B_1} * \mu * U_0 * H \quad \text{Éq. 67.}$$

Avec :

- ΔP , la perte de charge du milieu poreux (en Pa)
- B_1 , la perméabilité visqueuse (également appelée « darcyenne ») du milieu traversé (en m^2)
- μ , la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)
- U_0 , la vitesse en fût vide (en m.s^{-1})
- H , l'épaisseur du milieu poreux (en m).

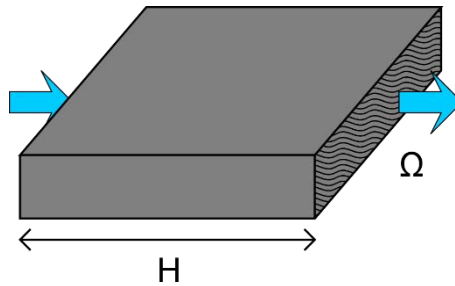


Figure 55 : Ecoulement au travers d'un milieu poreux d'épaisseur H et de surface Ω .

Écoulement en régime turbulent :

Pour des écoulements suivant la loi de Darcy, la vitesse du fluide est une fonction linéaire du gradient de pression. Cependant, pour des vitesses plus élevées, la loi de Darcy n'est plus valable. Cela est dû à l'apparition d'effets d'inertie, qui modifient le trajet des lignes de courant à l'intérieur du milieu poreux en les rendant très sinueuses.

Ainsi, afin de caractériser les variations de perte de charge d'un milieu poreux à forte vitesse d'écoulement, Reynolds (1900) et Muskat (1937) ont supposé que le gradient de pression axiale dépendait d'un terme lié aux pertes par frottements visqueux (proportionnel à U_0) et d'un second terme lié aux pertes liées à l'inertie (proportionnel à U_0^2). Cette relation est plus connue sous le nom de Dupuit-Forchheimer (Miguel 1998) :

$$\Delta P = \frac{1}{B_1} * \mu * U_0 * H + \frac{1}{B_2^{0,5}} * \rho_f * U_0^2 * H \quad \text{Éq. 68.}$$

Avec :

- B_2 , la perméabilité inertielle du milieu (en m^2).
- ρ_f , la masse volumique du fluide (en kg.m^{-3}).

Il est important de noter que la perméabilité est indépendante de la nature du fluide et ne dépend que des caractéristiques du milieu poreux. C'est pourquoi, cette loi est utilisée par un nombre important de modèles de calcul de perte de charge, qu'ils soient de type particuliers ou capillaires. Il faut également souligner la différence entre la vitesse en fût vide et la vitesse du fluide dans les pores. En effet, la vitesse en fût vide correspond à une vitesse moyenne de l'écoulement (c'est une moyenne effectuée sur un volume comprenant une partie de solide immobile), tandis que la vitesse du fluide dans les pores (ou vitesse interstitielle) se calcule en fonction de la tortuosité τ , de la porosité du milieu et de la vitesse en fût vide :

$$U_i = \frac{\tau * U_0}{\varepsilon} \quad \text{Éq. 69.}$$

Avec U_i , la vitesse interstitielle (en m.s^{-1}).

Modèles capillaires :

Les modèles capillaires assimilent le milieu à un faisceau de tubes identiques, supposés droits et enchevêtrés. La section de chacun des tubes est non-circulaire et le fluide s'écoule à l'intérieur de ces tubes. Ces modèles ne prennent pas en compte la compressibilité du milieu. Il existe un nombre important de modèles capillaires, mais nous ne citerons dans ce chapitre que les deux modèles les plus connus, celui de Kozeny-Carman et d'Ergun.

Modèle de Kozeny-Carman :

La loi de Kozeny-Carman découle de la loi de Poiseuille (Charpentier 1999). Ce modèle n'est utilisable que dans le cas de lits composés de particules sphériques et mono-dispersées, ou dans le cas de distributions de tailles de particules très étroites. Le principal avantage de ce modèle est de pouvoir exprimer la perte de charge créée par un milieu poreux complexe à l'aide d'un nombre réduit de paramètres en régime laminaire :

$$\Delta P = \frac{h_k * \mu * U_0 * a_g^2 * (1 - \varepsilon)^2 * H}{\varepsilon^3} \quad \text{Éq. 70.}$$

Avec :

- h_k , la constante de Kozeny que nous détaillerons par la suite.
- a_g , la surface spécifique des particules constitutives du milieu poreux (dans l'hypothèse de particules sphériques $a_g = 6/d_{pp}$, où d_{pp} est le diamètre des particules primaires).

Comme nous pouvons le constater, le modèle de Kozeny-Carman se base sur la loi de Darcy, où la perméabilité B_1 est exprimée comme suit :

$$B_1 = \frac{\varepsilon^3}{a_g^2 * h_k * (1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Éq. 71.}$$

Lorsque le libre parcours moyen des molécules du gaz est supérieur ou égal au diamètre des particules (dans le cas de particules nanométriques par exemple), il est important de corriger l'équation donnant la perméabilité B_1 en la multipliant par le coefficient de Cunningham (Cu) pour prendre en compte le caractère non-continu du milieu. Ce coefficient tient compte des discontinuités du milieu lorsque la taille des particules est proche de la valeur du libre parcours moyen des molécules du gaz² (noté λ , exprimé en m, sa valeur pour l'air est de $6,4.10^{-8}$ m à 20 °C et 1,013 bars). Sa valeur dépend du nombre adimensionnel de Knudsen de particules (Kn_p) :

$$Kn_p = \frac{2 \lambda}{d_{pp}} \quad \text{Éq. 72.}$$

Millikan, cité par Marshall (Marshall and Li 2014) a proposé d'exprimer le facteur correctif de Cunningham de la façon suivante :

² Le libre parcours moyen d'une molécule est la distance que parcourt la molécule entre deux collisions.

$$C_u = 1 + kn_p \left(A_{Cu} + B_{Cu} \cdot \exp \left(\frac{-C_{Cu}}{Kn_p} \right) \right) \quad \text{Éq. 73.}$$

Il existe dans la littérature de nombreuses valeurs des constantes A_{Cu} , B_{Cu} et C_{Cu} obtenues empiriquement. Nous n'indiquerons ici que celles obtenues par Kim (Kim et al. 2005) dans le cas de polystyrène latex pour des particules de diamètres compris entre 0,02 et 0,27 μm :

Tableau 20 : Valeurs expérimentales des constantes A_{Cu} , B_{Cu} et C_{Cu} utilisées dans le calcul du coefficient de Cunningham selon Kim et al. (2005)

A_{Cu}	B_{Cu}	C_{Cu}
1,165	0,483	0,997

La constante de Kozeny dépend de la porosité du milieu (Zhu et al. 1995). Il existe un grand nombre de relation permettant de la calculer, c'est pourquoi nous ne citerons ici que les principales :

Tableau 21 : Expression de la constante de Kozeny pour des matériaux isotropes selon divers auteurs.

Auteurs	Relation
(Davies 1952)	$h_k = 4 * \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^{0.5}} * [1 + 56(1-\varepsilon)^3] \text{ pour } \varepsilon < 0,98$
	$h_k = 4.4 * \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^{0.5}} * [1 + 56(1-\varepsilon)^3] \text{ pour } \varepsilon > 0,98$
(Ingmanson and Thode 1959)	$h_k = 3.5 * \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^{0.5}} * [1 + 57(1-\varepsilon)^3]$
Carroll, 1965 (cité par (Charpentier 1999))	$h_k = 5 + e^{(14(\varepsilon - 0,8))}$

Modèle d'Ergun :

Le modèle d'Ergun a été établi pour un écoulement laminaire. Ce modèle suit la structure de l'équation de Dupuit-Forchheimer tout en utilisant une approche capillaire pour déterminer les perméabilités visqueuse et inertielle :

Tableau 22 : Expression des valeurs de perméabilités visqueuse et inertielle.

Perméabilité visqueuse B_1	Perméabilité Inertielle B_2
$B_1 = \frac{d_{pp}^2 * \varepsilon^3}{k_1 * (1-\varepsilon)^2}$	$B_2 = \frac{d_{pp} * \varepsilon^3}{k_2 * (1-\varepsilon)}$

Ainsi, en introduisant les expressions des deux perméabilités dans la relation de Dupuit-Forchheimer, nous obtenons la formulation du modèle d'Ergun :

$$\Delta P = \frac{k_1 * \mu * U_0 * (1-\varepsilon)^2 * H}{d_{pp}^2 * \varepsilon^3} + \frac{k_2 * \rho_f * U_0^2 * (1-\varepsilon) * H}{d_{pp} * \varepsilon^3} \quad \text{Éq. 74.}$$

Avec k_1 et k_2 , des constantes déterminées empiriquement qui valent 150 et 1,75 respectivement (Niven 2002). Il faut également noter que, tout comme dans le cas du modèle de Kozeny-Carman, il est nécessaire de multiplier chaque perméabilité par le coefficient de Cunningham dans le cas d'un milieu constitué de particules ultrafines.

Modèles particuliers :

Les modèles particuliers se basent sur le calcul de la force de traînée exercée par le fluide sur un élément du milieu poreux. Ainsi pour obtenir l'expression de la perte de charge dans le milieu, ces modèles considèrent l'écoulement autour de cet élément. Nous ne décrivons dans cette partie que trois modèles, à savoir le modèle d'Endo, de Thomas et celui de Mauret-Renaud.

Le paramètre le plus influent dans l'équation de ces modèles reste la porosité. Il est donc indispensable de la déterminer avec le plus de précision possible. Il convient de préciser que ces modèles ne prennent pas en compte une éventuelle compression du lit de particules.

Modèle d'Endo :

Le modèle d'Endo, valable pour un écoulement laminaire, est plus général que les modèles décrits précédemment. Il permet de déterminer la perte de charge d'un dépôt nanostructuré en supposant qu'elle est égale à la somme des forces de traînée exercées par le fluide sur l'ensemble des particules (Endo et al. 1998). Cette relation prend en compte les distributions poly-dispersées de tailles de particules et non-sphériques. Ce modèle introduit une nouvelle grandeur, la fonction de vide (notée $\vartheta(\varepsilon)$) qui prend en compte les changements de viscosité apparente du fluide en fonction de la porosité et de la concentration en particules du milieu considéré. Il est toutefois important de noter que dans le cas de particules non-sphériques et poly-dispersées, il est impossible de déterminer théoriquement la fonction de vide et seule l'expérimentation permet de l'obtenir (Kim et al. 2009). Ce modèle est valable jusqu'à des nombres de Reynolds importants ($Re \leq 10^4$). Son équation est la suivante :

$$\Delta P = \left[0,2269 \cdot \rho_f \cdot U_0^2 \cdot H \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \vartheta(\varepsilon) \cdot \frac{K}{d_{ev} \cdot e^{\left(\frac{5}{2} \cdot \ln^2(\sigma_g)\right)}} \right] + \left[3,96 \cdot \sqrt{\rho_f \cdot \mu} \cdot U_0^{1.5} \cdot H \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^{2.5}} \cdot \vartheta(\varepsilon) \cdot \frac{K}{d_{ev}^{1.5} \cdot e^{\left(\frac{27}{8} \cdot \ln^2(\sigma_g)\right)}} \right] + \left[17,28 \cdot \mu \cdot U_0 \cdot H \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2} \cdot \vartheta(\varepsilon) \cdot \frac{K}{d_{ev}^2 \cdot e^{\left(4 \cdot \ln^2(\sigma_g)\right)}} \right] \quad \text{Éq. 75.}$$

Avec :

- σ_g , l'écart type géométrique de la distribution des tailles de particules.
- d_{ev} , le diamètre équivalent en volume des particules constitutives du lit.
- K , le facteur de forme qui correspond au rapport de la force de traînée exercée sur une particule sur la force de traînée subie par une sphère de même diamètre.

Pour une distribution de taille de particules mono-dispersées et sphériques, le modèle d'Endo s'apparente à celui de Kozeny-Carman avec K et σ_g égaux à 1 et la fonction de vide égale à :

$$\vartheta(\varepsilon) = 10 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad \text{Éq. 76.}$$

Tout comme les modèles précédents, il faut diviser la relation d'Endo par le coefficient de Cunningham pour des particules submicroniques.

Modèle de Thomas :

Le modèle de Thomas (valable en écoulement laminaire) est un modèle plus récent qui permet de calculer la perte de charge d'un dépôt nanostructuré en reprenant le principe du modèle d'Endo (Thomas et al. 2014). La structure des dépôts nanométriques est de forme dendritique, il semble donc plus approprié de fonder le raisonnement sur la force de traînée exercée sur ces dendrites, plutôt que sur les particules primaires le constituant. De ce fait, le dépôt peut être assimilé à un enchevêtrement de chaînes composées de particules juxtaposées (agglomérats) ou avec un recouvrement partiel (aggrégats). Selon les auteurs, la perte de charge d'un dépôt de filtration peut s'exprimer comme suit :

$$\Delta P = F_T \cdot L \quad \text{Éq. 77.}$$

Avec F_T , la force de traînée exercée par le gaz sur les fibres, ramenée à leur longueur totale.

$$F_T = 16\pi \cdot \alpha^{0.5} \cdot (1 + 56 \cdot \alpha^3) \cdot \mu \cdot U_0 \quad \text{Éq. 78.}$$

L est la longueur totale des chaînes de particules par unité surfacique de dépôt :

$$L = \frac{6 \cdot \alpha \cdot H}{\pi \cdot d_{pp}^2} \quad \text{Éq. 79.}$$

Notons toutefois, que pour le cas des agrégats, il est indispensable d'introduire un facteur correctif noté F_C . Dans ce cas, la fusion partielle des particules primaires, induit une modification de la longueur totale des chaînettes. De ce fait, la longueur d'une dendrite sera inférieure à la somme des diamètres des particules la constituant. C'est pourquoi le coefficient F_C dépend du facteur de recouvrement (appelé C_O par les auteurs) :

$$C_O = \frac{d_{pp} - d}{d_{pp}} \quad \text{Éq. 80.}$$

Avec d_{pp} , le diamètre de la particule primaire et d , la distance moyenne entre les centres de deux particules en contact. Si $C_O = 0$, alors les particules sont juxtaposées et si $C_O = 1$, elles ont complètement fusionnées. Le facteur correctif a ainsi pour expression :

$$F_C = \frac{1 - C_O}{\left[\frac{2}{3} - C_O^2 \cdot \left(1 - \frac{C_O}{3} \right) \right]} \quad \text{Éq. 81.}$$

Notons que pour $C_O = 0$, $F_C = 3/2$ et pour $C_O = 1$, F_C doit tendre vers 1. L'équation générale du modèle de Thomas devient donc :

$$\Delta P = F_T \cdot L \cdot F_C \quad \text{Éq. 82.}$$

$$\Delta P = \frac{2,67 \cdot \alpha_g^2 \cdot \alpha^{0.5} \cdot (1 + 56 \cdot \alpha^3) \cdot \alpha \cdot \mu \cdot U_0 \cdot H \cdot F_C}{Cu} \quad \text{Éq. 83.}$$

Le modèle de Thomas s'est révélé être en bon accord avec les données expérimentales issues d'échantillons nanostructurés (Thomas et al. 2014).

Modèle de Mauret-Renaud

Le modèle de Mauret-Renaud est valable pour tout type d'écoulement (Mauret and Renaud 1997). Il est issu d'une étude sur la limite d'application en termes de porosité entre les modèles capillaires et particuliers.

L'expression de la force de traînée qui s'exerce sur une particule est donnée par la relation suivante :

$$F_p = C_p \cdot A_m \cdot \rho_f \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(U_0 \cdot \frac{\tau}{\varepsilon} \right)^2 \quad \text{Éq. 84.}$$

Avec :

- C_p , le coefficient de traînée.
- A_m , la plus grande surface visible à l'écoulement ($\frac{\pi \cdot d_{pp}^2}{4}$ pour une sphère).

Un équilibre de forces donne l'expression de la force de traînée :

$$U_0 \cdot \Omega \cdot \Delta P = U_0 \cdot \frac{\tau}{\varepsilon} \cdot N_p \cdot F_p \quad \text{Éq. 85.}$$

Avec :

- N_p , le nombre de particules composant le milieu poreux.

Les auteurs proposent l'expression suivante pour le coefficient de traînée (adapté à la géométrie sphérique des particules) :

$$C_p = A_s \cdot \left[1 + 58,08 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Re^*}{0,135 + Re^{*0,3}} \right] \quad \text{Éq. 86.}$$

$$Re^* = \frac{U_0 \cdot \tau \cdot \rho_f}{\varepsilon \cdot \mu \cdot a_g} \quad \text{Éq. 87.}$$

$$A_s = \frac{4}{Re^*} \quad \text{Éq. 88.}$$

Avec :

- A_s , l'expression du coefficient de traînée d'une sphère pour un écoulement de Stokes (pour $Re < 1$).

L'expression de la force de traînée est obtenue en introduisant les équations 86 et 87 dans l'équation 84 :

$$F_p = \frac{18 \cdot \pi \cdot Re^* \cdot \mu^2}{\rho_f} \cdot \left[1 + 58,08 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Re^*}{0,135 + Re^{*0,3}} \right] \quad \text{Éq. 89.}$$

Ensuite, en notant V_p , le volume d'une particule, l'équation 85 peut être réécrite :

$$\Delta P = \frac{\tau}{\varepsilon} \cdot N_p \cdot \frac{F_p}{\Omega} = \frac{\tau}{\varepsilon} \cdot \frac{H \cdot \Omega \cdot (1 - \varepsilon)}{V_p} \cdot \frac{F_p}{\Omega} \quad \text{Éq. 90.}$$

Enfin, en combinant les équations 90 et 89, la forme finale de l'équation du modèle de Mauret-Renaud devient :

$$\Delta P = \frac{\mu^2 \cdot a_g^3 \cdot \tau \cdot Re^* \cdot H \cdot (1 - \varepsilon)}{2 \cdot \varepsilon \cdot \rho_f} \cdot \left[1 + 58,08 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Re^*}{0,135 + Re^{*0,3}} \right] \quad \text{Éq. 91.}$$

$$\tau = 1 + 1,16 \cdot (1 - \varepsilon)^{0,5} \text{ pour } Re^* < 0,1 \quad \text{Éq. 92.}$$

$$\tau = 1 + 1,16 \cdot (1 - \varepsilon)^{0,5} * \left(1 - \frac{Re^*}{1,26 \cdot Re^* + 1,79}\right) \text{ pour } 0,1 < Re^* < 20 \quad \text{Éq. 93.}$$

La particularité de ce modèle est de supposer que le coefficient de traînée n'est pas affecté par la présence d'autres particules, mais que seul l'écoulement du fluide est modifié. De ce fait, ils proposent d'introduire un terme de tortuosité particulaire qui ne dépend pas uniquement de la porosité pour les hautes valeurs de vitesse (contrairement aux modèles capillaires). En effet, leur tortuosité est constituée de deux termes. Le premier prend en compte l'augmentation de la longueur du chemin parcouru par le fluide à travers le milieu poreux (tend vers 1 pour des porosités élevées). Le second correspond à l'augmentation locale de la vitesse du fluide due à la présence d'autres particules.

Dans cette sous-partie, nous avons présenté les milieux poreux, leurs paramètres caractéristiques. Les équations permettant de calculer la perte de charge générée par un milieu poreux sec ont également été présentées. Le but de cette étude est de déterminer l'influence de l'humidité sur la perte de charge de tels milieux pour pouvoir caractériser le comportement de filtres colmatés sous humidité. Nous allons donc dans la prochaine sous-partie lister quelques résultats issus de la littérature concernant le comportement de filtres vierges, pendant la phase de colmatage sous humidité et enfin, de filtres pré-colmatés soumis à une contrainte humide.

2. Influence de l'humidité de l'air

a. Sur le filtre vierge

Différents travaux ont été réalisés pour montrer l'influence de l'humidité sur la perte de charge du medium vierge, ils montrent que la performance des media vierges dépend essentiellement de leur nature.

En 1993, Gupta (Gupta et al. 1993) n'observe aucun changement sur la perte de charge de filtres plans hydrofugés en fibres de verre pour des taux d'humidité relative compris entre 1 et 100 %.

Joubert (Joubert 2009) ne note aucune influence de la perte de charge sur des filtres plissés vierges en fibres de verre soumis à des paliers d'humidité relative d'une heure (humidité comprise entre 20 % et 100 %).

Les travaux de Hajra (Hajra et al. 2003) montrent quant à eux, une augmentation de la perte de charge des filtres vierges. Les auteurs expliquent cette augmentation par le fait que la vapeur d'eau peut se condenser entre les fibres et donc réduire la surface de passage pour le fluide, ce qui va conduire à une augmentation de la perte de charge des filtres.

b. Durant le colmatage du filtre plan par un aérosol non-hygroscopique

La variation de la perte de charge d'un filtre plan en fonction de l'humidité relative de l'air dépend principalement de la nature hygroscopique³ ou non de l'aérosol filtré.

Lors d'une étude avec un aérosol non-hygroscopique micronique d'oxyde d'aluminium, Gupta *et al.* (Gupta et al. 1993) observent une évolution linéaire de la perte de charge des filtres en fonction de la masse surfacique de particules collectées. Les résultats indiquent que pour une même masse de particules déposées, la perte de charge du filtre diminue lorsque l'humidité de l'air augmente. Cependant, avec le même aérosol, mais de taille submicronique,

³ Capacité de certains corps à sorber l'humidité de l'air.

les auteurs montrent que l'effet de l'humidité sur la perte de charge ne se fait ressentir qu'à partir d'un taux d'humidité relative de 90 %. Gupta *et al.* expliquent leurs résultats à l'aide de la variation des forces de liaison interparticulaires. Selon eux, l'augmentation de l'humidité relative de l'air va conduire à une augmentation des forces de liaison particule-particule, qui vont s'agglomérer entre elles et conduire à la formation d'un gâteau plus poreux et donc plus aéré. Ces résultats sont confirmés par l'étude de Jeon et Jung (Jeon and Jung 2004) qui ont modélisé l'allure de la perte de charge d'un gâteau de particules microniques sous influence de l'humidité. Les auteurs n'ont pris en compte que les forces de Van der Waals et les ont faites varier en modifiant la constante de Hamaker. Jeon et Jung observent que pour une forte valeur de la constante de Hamaker (*i.e.* pour des forces de liaison interparticulaires faibles) le gâteau de particules a une structure plus aérée et donc une perte de charge plus faible. A l'inverse, pour une constante de Hamaker plus faible, ils constatent que le gâteau de particules a une porosité plus faible et donc une perte de charge plus élevée (cf Figure 56 et Figure 57) :

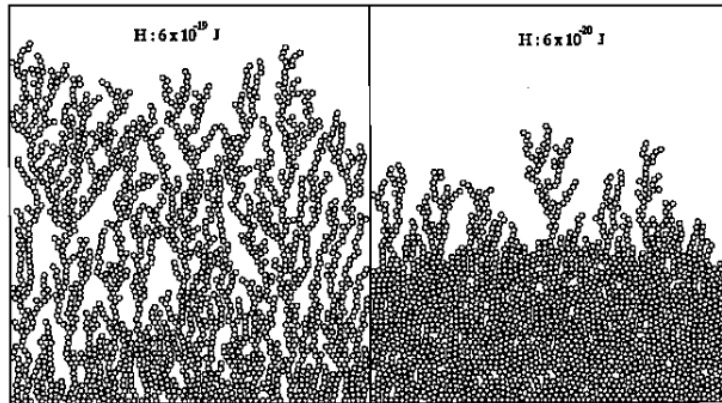


Figure 56 : Influence des forces de liaison sur la morphologie du gâteau de particules (Jeon and Jung 2004).

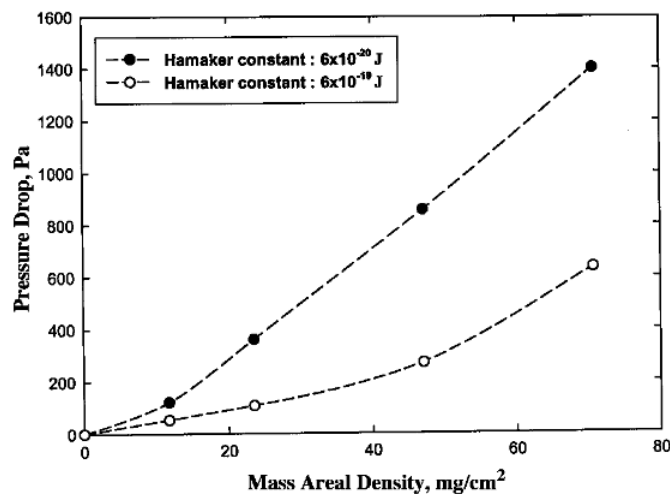


Figure 57 : Influence des forces de liaison sur la perte de charge d'un gâteau de particule de diamètre 15 µm (Jeon and Jung 2004).

En 1994, Vendel et Letourneau (Vendel and Letourneau 1994), en colmatant des filtres industriels en fibres métalliques par des particules submicroniques d'oxyde de titane TiO_2 , n'observent aucune influence de l'humidité relative sur la variation de la perte de charge des filtres, et ce, même en augmentant l'humidité relative de l'air jusqu'à une valeur de 85 %.

Les résultats de Joubert (Joubert 2009), confirment les observations faites par le passé. En effet, pour un aérosol non-hygroscopique d'alumine, elle observe que jusqu'à une humidité relative de 94 %, les courbes représentant la perte de charge en fonction de la masse

surfacique de particules déposées peuvent être considérées comme confondues. Pour une humidité supérieure, les expériences nous indiquent que l'accroissement de la perte de charge du dépôt est beaucoup plus lente que pour les humidités inférieures et donc que la résistance du gâteau est plus faible à haute humidité.

D'un point de vue modélisation, il n'existe à ce jour qu'un seul modèle phénoménologique de prévision de perte de charge sous humidité d'un filtre durant son colmatage. Cette méthode (mise au point par Joubert (Joubert et al. 2011)) suppose que, durant le colmatage, les particules sont déposées à la surface du filtre en N couches successives de même épaisseur ΔH et de même masse Δm formées chaque pas de temps Δt . Les particules se déposent initialement sur le filtre de la même façon quelle que soit l'humidité de l'air. Les hypothèses faites sont les suivantes :

- La phase de filtration en profondeur n'est pas prise en compte par le modèle.
- Ce modèle est applicable au cas d'un filtre plissé, uniquement si la réduction de la surface de filtration est négligeable.
- Chaque couche est supposée homogène, notamment en termes de porosité.
- L'épaisseur du gâteau de particules n'est pas impactée par la présence d'humidité.

La sorption de la vapeur d'eau par le gâteau de particules est appliquée à chaque couche de particules à travers la résistance spécifique (K_g) du gâteau de particule qui évolue avec le temps. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$\Delta P = \Delta P_f + \frac{U_0}{\Omega} \cdot \Delta H \cdot \sum_{k=1}^N K_g(t_f - k \cdot \Delta t) \quad \text{Éq. 94.}$$

Avec t_f , le temps total de filtration et ΔP_f , la perte de charge du filtre non colmaté. La résistance spécifique du gâteau de particules est obtenue grâce aux résultats expérimentaux de perte de charge et selon la relation suivante (d'après Novick, cité par Joubert 2009) :

$$K_g = \frac{\Delta P_g \cdot \Omega}{\Delta m \cdot U_0} \quad \text{Éq. 95.}$$

Ainsi, dans son étude, Joubert a réussi à mettre en évidence la variation de résistance spécifique du gâteau en fonction de l'humidité. Cependant, le lien entre la perte de charge et l'eau sorbée, notamment à l'aide des isothermes de sorption, n'est pas clairement établi. Il convient également de préciser que ce modèle n'est pas prédictif. En effet, les données expérimentales de résistance spécifique sont requises pour calculer la perte de charge théorique.

c. Durant le colmatage de filtre plan par un aérosol hygroscopique en dessous du point de déliquescence

Gupta *et al.* (Gupta et al. 1993) ont également étudié l'influence de l'humidité durant le colmatage d'un filtre plan par un aérosol hygroscopique de chlorure de sodium. En dessous du point de déliquescence⁴, la perte de charge du filtre augmente de façon linéaire avec la masse surfacique de particules collectées et diminue (à une masse surfacique et des conditions opératoires données), lorsque l'humidité relative de l'air augmente.

Ces constats sont similaires à ceux obtenus avec des aérosols non-hygroscopiques, mais l'effet de l'humidité est nettement plus marqué. Les auteurs expliquent cette tendance, par le fait que l'adhésion des particules hygroscopiques est plus forte que pour les particules non hygroscopiques. Il faut également souligner que l'influence de l'humidité est également plus marquée pour des aérosols hygroscopiques submicroniques.

⁴ Valeur de l'humidité relative à partir de laquelle l'aérosol peut passer à l'état liquide en sorbant l'humidité de l'air.

Les résultats de Miguel (Miguel 2003) confirment les hypothèses de Gupta *et al.* en utilisant des filtres en fibres de polyester colmaté par un aérosol de chlorure de sodium.

Plus récemment, Joubert (Joubert 2009), observe la même tendance que les précédents auteurs pour des particules de chlorure de sodium.

La figure suivante résume les observations effectuées par tous les auteurs pour des aérosols non-hygroscopiques et hygroscopiques en dessous de leurs points de déliquescence :

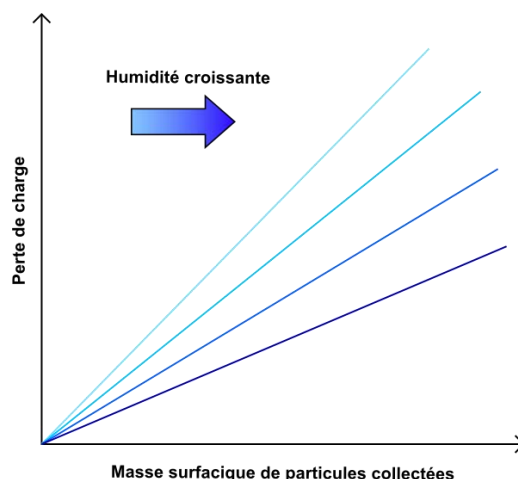


Figure 58 : Perte de charge d'un filtre plan THE en fonction de la masse surfacique de particules déposées à différentes humidités relatives pour un aérosol non- hygroscopique ou hygroscopique en-dessous de son point de déliquescence.

d. Durant le colmatage de filtre plan par un aérosol hygroscopique au-dessus du point de déliquescence

Novick (Novick 1990) constate en utilisant un aérosol hygroscopique de chlorure de sodium et pour des taux d'humidité relative supérieurs à son point de déliquescence, que la perte de charge augmente de façon non-linéaire en fonction de la masse surfacique de particules collectées. En effet, lorsque l'humidité atteint la valeur de déliquescence de l'aérosol, celui-ci passe de l'état solide à l'état liquide.

Les expériences de Gupta (Gupta *et al.* 1993), révèlent pour un aérosol hygroscopique de chlorure de sodium, au-dessus de son point de déliquescence (aux alentours de 75 % d'humidité relative) que la perte de charge augmente de manière brutale et non-linéaire à partir d'une certaine masse de particules collectées. Selon les auteurs, l'augmentation de la perte de charge est due à la création d'un film liquide entre les particules. De plus, pour des taux d'humidité supérieurs au point de déliquescence, les auteurs affirment que la tension superficielle et la pénétration des gouttelettes dans le medium filtrant sont inversement proportionnelles, ceci induit que les espaces interstitiels à la surface du filtre sont remplis d'autant plus vite que l'humidité est faible et que le diamètre des particules constitutives de l'aérosol est petit. Ainsi, le film liquide se formera pour une masse de gouttelettes plus faible (et/ou un diamètre d'aérosol plus faible) lorsque l'humidité sera proche du point de déliquescence.

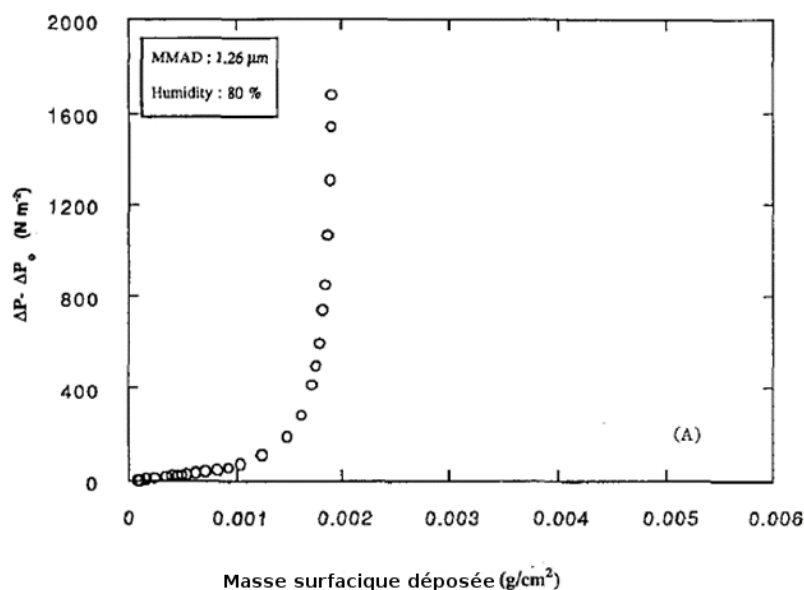


Figure 59 : Perte de charge en fonction de la masse surfacique de particules collectées pour un aérosol hygroscopique de chlorure de sodium au-dessus de son point de déliquescence. (Gupta et al. 1993).

Les travaux de Vendel et Letourneau confirment ceux de Novick et de Gupta (Vendel and Letourneau 1994), pour des filtres en fibres métalliques colmatés par des aérosols de chlorure de sodium et d'hydroxyde de césium.

En 2009, Joubert (Joubert 2009) a réalisé les mêmes expériences que celles décrites précédemment et confirment les hypothèses de Gupta *et al.* En effet, elle s'aperçoit que l'augmentation brutale de la perte de charge d'un filtre colmaté par des particules de chlorure de sodium intervient pour une masse surfacique de particules collectée d'autant plus faible que l'humidité de l'air est proche du point de déliquescence de l'aérosol.

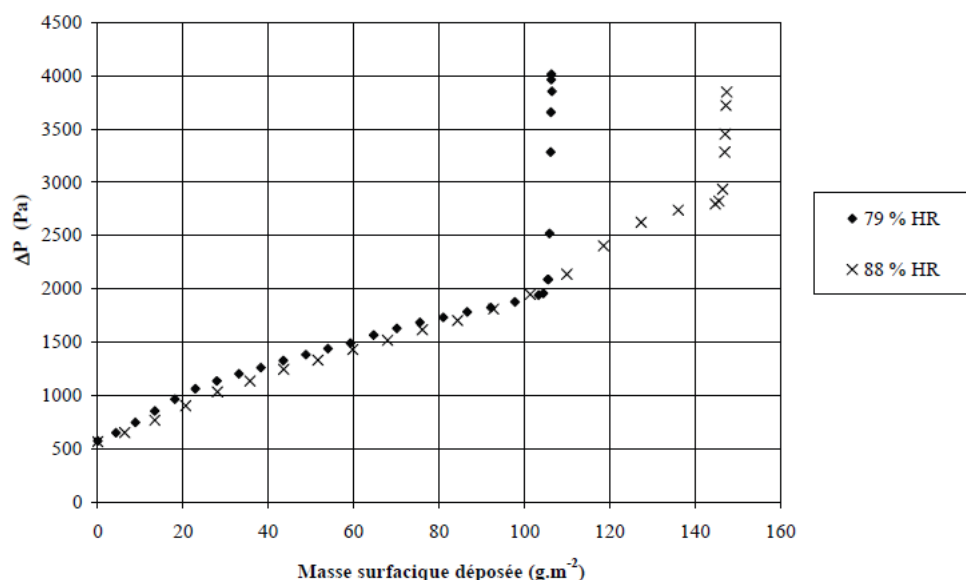


Figure 60 : Perte de charge d'un filtre colmaté par un aérosol de NaCl en fonction de la masse surfacique de particules déposées, pour deux humidités supérieures au point de déliquescence de NaCl. (Joubert 2009)

La Figure 61 schématise les observations décrites précédemment :

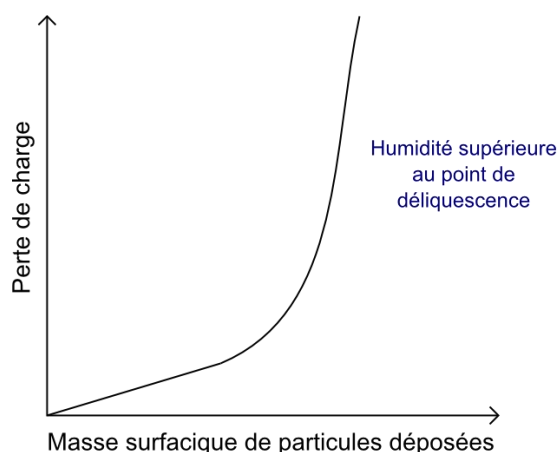


Figure 61 : Perte de charge d'un filtre plan THE en fonction de la masse surfacique de particules déposées à différentes humidités relatives pour un aérosol hygroscopique au-dessus de son point de déliquescence.

Comme nous pouvons le constater, l'influence de l'humidité sur la perte de charge durant la phase de filtration est bien documentée dans la littérature. Cependant, si nous nous intéressons de plus près à l'influence de l'humidité sur la perte de charge engendrée par un milieu poreux (la génération de particules se déroule en air sec), il existe un nombre moins important de publications disponibles.

f. Sur le milieu poreux

Franklin (Franklin 1976) a étudié l'influence d'un changement d'humidité en fin de colmatage. Des filtres plans de Moyenne Efficacité (la nature des fibres les composant n'a pas été précisée) sont colmatés en air sec avec un aérosol submicronique d'uranine de $0,05 \mu\text{m}$ de diamètre médian en nombre ; puis, une fois la génération d'aérosol stoppée, le filtre colmaté est balayé par de l'air à humidité contrôlée. Les résultats de ces auteurs révèlent que l'humidité conduit à une baisse rapide de la perte de charge des filtres, qui se stabilise ensuite à une valeur proche de celle des filtres vierges. Cependant, les auteurs ne précisent pas la valeur du taux d'humidité ni la masse de particules déposées sur le filtre. De plus l'uranine étant hygroscopique, la valeur d'humidité est d'importance capitale pour pouvoir analyser ces tendances.

Ricketts (Ricketts 1991) a colmaté des filtres plans avec un aérosol atmosphérique à une vitesse de filtration de $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$ (jusqu'à une masse surfacique de particules déposées de $0,1$ à 4 g.m^{-2}). Une fois le colmatage effectué, les filtres sont exposés à un courant d'air humide pendant plusieurs heures. Les résultats montrent qu'un accroissement de la perte de charge se produit pour une humidité relative supérieure à 70% . Malheureusement, aucune explication sur les mécanismes physiques entraînant ces modifications n'a été proposée par les auteurs.

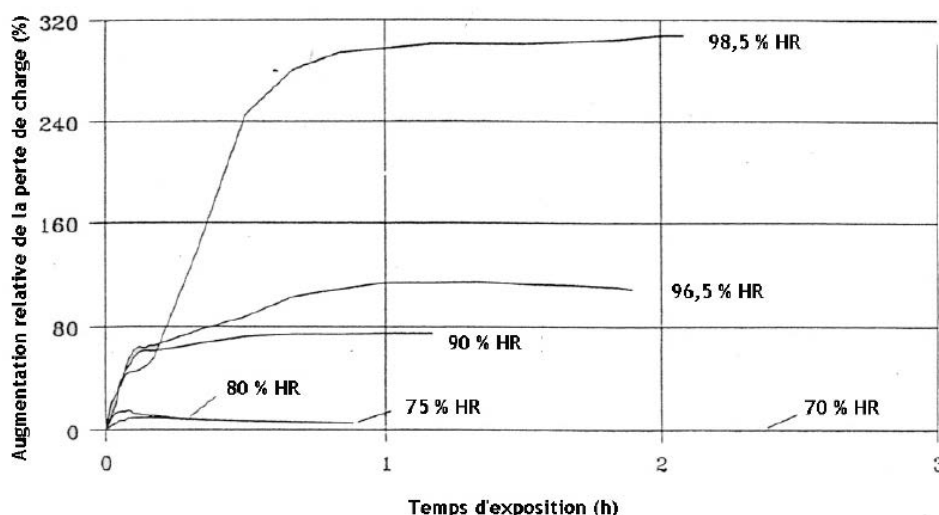


Figure 62 : Influence de l'humidité relative de l'air sur la perte de charge de filtres plans colmatés par un aérosol atmosphérique à 25 °C et 2,5 cm/s. (Ricketts 1991)

Plus récemment, Joubert (Joubert et al. 2011) a également travaillé sur la compréhension de l'influence de l'humidité sur des filtres préalablement colmatés. Elle étudie dans un premier temps, un filtre plan colmaté (jusqu'à 10 g.m^{-2}) par un aérosol hygroscopique de chlorure de sodium en air sec ($\text{HR} = 5 \%$). Une fois le colmatage stoppé, l'air traversant le filtre est amené à une humidité relative de 55 % avant de d'être stabilisé à une humidité relative de 30 %. Les résultats témoignent qu'une augmentation de l'humidité relative de l'air à 55 % entraîne une diminution subite de 50 % de la perte de charge du filtre colmaté, puis une stabilisation qui, selon Joubert, témoigne vraisemblablement d'un équilibre thermodynamique atteint.

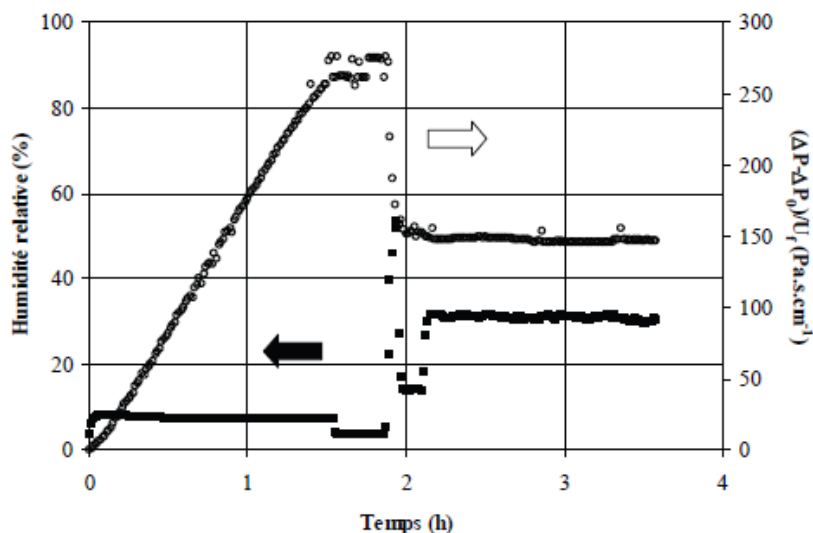


Figure 63 : Evolutions de l'humidité relative de l'air et de la perte de charge d'un filtre plan pendant son colmatage avec l'aérosol de chlorure de sodium à 5 % d'HR, puis après un pic à 55 % d'HR (Joubert 2009).

En effectuant la même expérience pour une humidité relative de l'air au-dessus du point de déliquescence de l'aérosol de chlorure de sodium ($\text{HR} > 75 \%$), Joubert remarque que la perte de charge du filtre diminue de près de 80 % lorsque les particules passent sous forme liquide. Le même type d'essai a été réalisé avec un aérosol non-hygroscopique d'alumine : un filtre plan a été colmaté (jusqu'à 5 g.m^{-2}) à un taux d'humidité relative de 5 %, puis, une fois le colmatage stoppé, l'humidité relative de l'air traversant le filtre a été amenée à 95 %. Les

résultats attestent d'une augmentation rapide et très légère de la perte de charge du filtre suivie encore une fois d'une stabilisation. Cette augmentation est certainement liée à une restructuration du gâteau de particules.

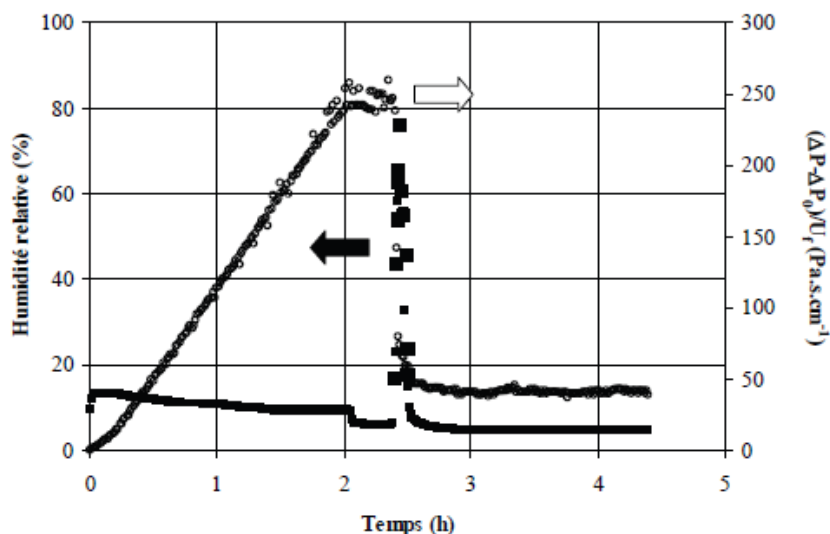


Figure 64 : Evolutions de l'humidité relative de l'air et de la perte de charge d'un filtre plan pendant son colmatage avec l'aérosol de chlorure de sodium à 5 % d'HR, puis après un pic à 75 % d'HR (Joubert 2009).

En 2012 Schröter et Poon (Schröter and Poon 2012) ont étudié l'influence de l'humidité sur la perte de charge de filtres pré-colmatés par des poussières de natures diverses. La localisation de ces media couvrait une large gamme de conditions climatiques, allant du désert à une atmosphère extrêmement pluvieuse. Ils ont également été sélectionnés car ils étaient issus de zones géographiques diverses (continentale et côtière) et de différents environnements (industriel et urbain). Les filtres ont été en service pendant une durée allant de 6 mois à 3 ans pour une perte de charge comprise entre 170 et 680 Pa. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques de ces différents filtres :

Tableau 23 : Descriptifs des filtres utilisés par Schröter et Poon (Schröter and Poon 2012).

Numéro	Media filtrant	Pays	Caractéristiques du site
1	Cellulose/Mélange synthétique	Mexique	Côtier + Industriel
2	Cellulose/Mélange synthétique	Royaume-Uni	Côtier + Urbain
3	Cellulose/Mélange synthétique	Pologne	Continentale + Industriel
4	Filé synthétique	Royaume-Uni	Côtier + Industriel
5	Nanofibres sur un côté du substrat	Bahreïn	Désertique, côtier + Industriel
6	Nanofibres sur les deux côtés du substrat	Espagne	Côtier + Industriel
7	Fibres et microfibres synthétiques/organique	Royaume-Uni	Côtier + Industriel
8	Cellulose/Mélange synthétique	Egypte	Côtier + Industriel
9	Membrane composite (majoritairement en polytétrafluoroéthylène)	Abu Dhabi	Désertique, côtier + Industriel

Expérimentalement, les auteurs observent un accroissement léger de la perte de charge dû à l'augmentation de l'humidité (d'une humidité inférieure à 40 % jusqu'à 90 % à 23 °C). Ils notent un accroissement relatif de la perte de charge pouvant aller jusqu'à 50 %. Encore une fois, aucun mécanisme n'est introduit par les auteurs pour expliquer ces variations. Leurs résultats sont donnés par le Tableau 24 :

Tableau 24 : Perte de charge des filtres colmatés utilisés par Schröter et Poon pour trois valeurs d'humidités relatives (Schröter and Poon 2012).

Numéro	ΔP à HR = 40 %	ΔP à HR = 90 %	ΔP à HR = 100 %
1	231	337	> 1200
2	199	215	800
3	680	100	> 1200
4	170	182	290
5	420	630	900
6	180	180	550
7	325	350	800
8	500	610	780
9	375	425	737

Il est toutefois indispensable d'avoir un regard critique sur ces résultats. En effet, les auteurs ne donnent pas l'erreur relative due à l'utilisation des capteurs de pression et des débitmètres qu'ils ont utilisés. Cependant, en analysant la dispersion des données, nous pouvons supposer que l'erreur est au minimum de 30 Pa. Ainsi, les observations en termes de perte de charge (entre 40 % et 90 %) sont difficiles à analyser et seul le filtre n°3 témoigne d'une réelle augmentation.

La première partie de ce chapitre a permis de décrire les principales caractéristiques des milieux poreux. Nous avons appréhendé la notion de volume élémentaire représentatif et de dimension de pores. Trois paramètres permettent de décrire la géométrie de ces milieux : la porosité, la perte de charge et la coordinence (abordée dans la Partie A).

Par ailleurs, les résultats issus de la littérature nous ont montrés l'influence de l'humidité sur la perte de charge des milieux poreux. Nous avons pu constater que certaines conditions hygrométriques peuvent être favorables en termes de perte de charge. Il semble alors potentiellement envisageable d'utiliser de telles conditions maîtrisées pour diminuer la consommation énergétique des filtres. Nous allons donc, dans la partie suivante présenter l'ensemble du dispositif expérimental permettant de caractériser l'influence de l'humidité sur la perte de charge de milieux nanostructurés. Enfin, nous présenterons un modèle pour représenter les données expérimentales obtenues.

II. MATERIEL & METHODES

1. Description générale du banc d'essais

Afin de combler le manque de données analytiques sur l'évolution de la perte de charge d'un filtre plan pré-colmaté en présence d'humidité, un banc d'essais permettant de caractériser la variation de perte de charge de filtres pré-colmatés soumis à un courant d'air humide a été mis en place. Une caméra ainsi qu'un laser sont utilisés pour pouvoir mesurer de façon non-intrusive la variation d'épaisseur du gâteau de particules. Le banc d'essais est placé dans une enceinte thermostatée afin de limiter l'impact de la température sur l'humidité générée. Les plages de fonctionnement sont les suivantes :

- Un débit utilisé : 2,6 L/min soit une vitesse en fût vide de $2,55 \text{ cm.s}^{-1}$.
- Une température de fonctionnement proche de celle de l'air ambiant.
- Une plage d'humidité relative de 1 % à 95 %, correspondant à des humidités absolues proche de 0,2 et jusqu'à 14 g d'eau/kg d'air sec.

a. Schématisation du banc d'essais

Le banc d'essais (Figure 65) développé dans le cadre de cette étude se compose de trois parties :

- Zone de génération de l'aérosol pour le colmatage du support déposé dans la colonne de mesure.
- Zone d'humidification pour la production d'air à humidité contrôlée.
- Zone de mesure des propriétés de l'air (humidité et température) et du gâteau (perte de charge et épaisseur) de particules formé. En aval, un capteur de débit et un hydromètre à miroir refroidi sont placés pour contrôler une dernière fois les propriétés de l'air ayant parcouru la colonne de mesure.

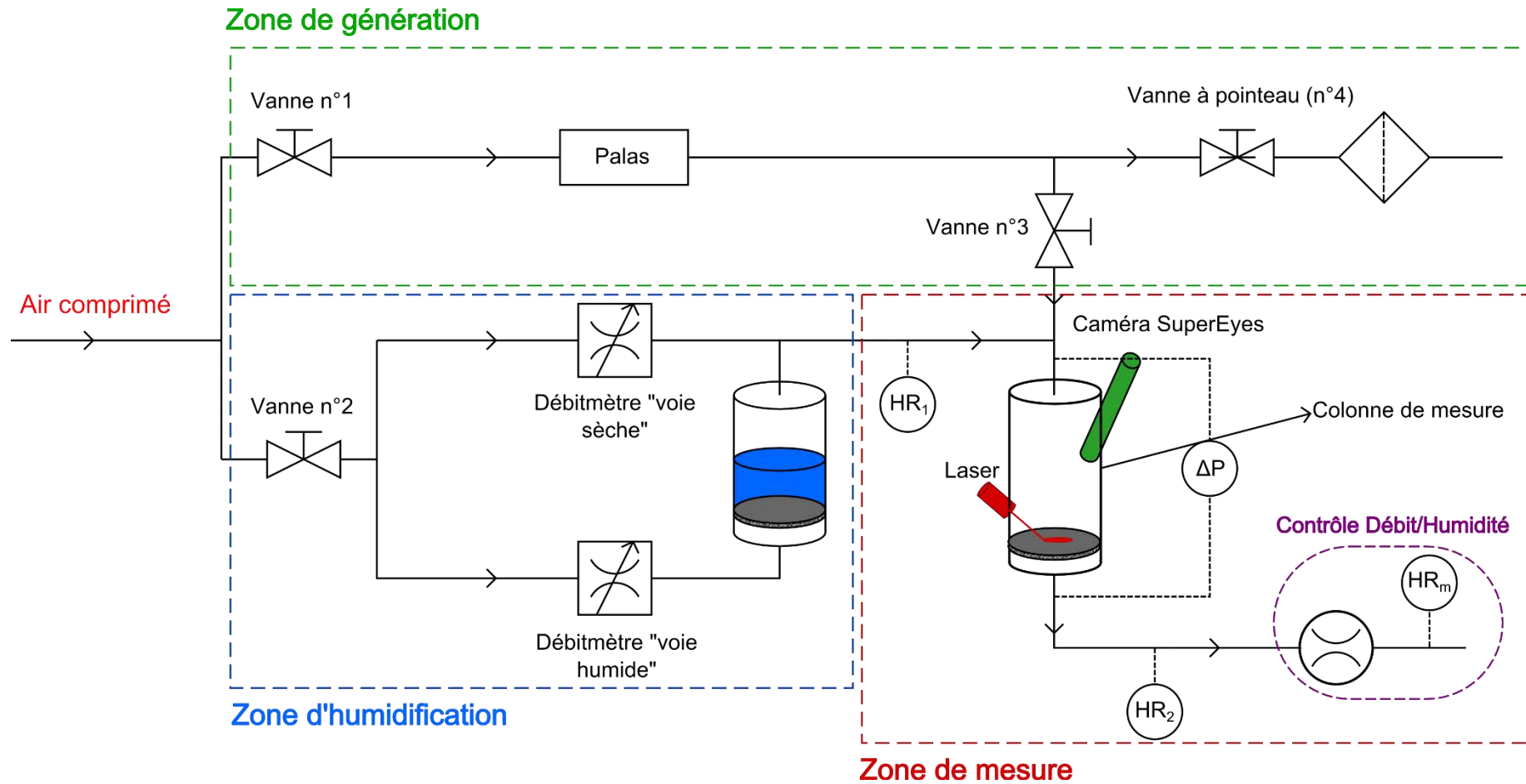


Figure 65 : Schéma de principe du banc d'essais.

b. Zone de génération

L'air est généré à l'aide d'un compresseur positionné en amont d'un sécheur (permet d'atteindre une humidité résiduelle de 1 %). Ensuite, un détendeur permet de contrôler la pression d'air arrivant à l'entrée du banc de manipulation. Enfin, une série de deux filtres THE de marque Donaldson permettent d'obtenir un effluent dépourvu de particules indésirables.

En début d'expérience, nous devons colmater le support présent dans la colonne de mesure sous air sec. Pour ce faire, les vannes n°1 et 3 doivent être ouvertes et la vanne n°2 doit demeurer fermée pendant toute la durée de l'expérimentation. Les particules choisies (Zn-Al, Xe2 PRINTEX, Zn IAM et Aerosil 200), de granulométrie connue, seront filtrées sur le support de la colonne de mesure à l'aide d'un générateur à brosse tournante de marque Palas® (Figure 66). Un filtre THE de marque Camfil® est placé en fin de circuit afin de prévenir tout rejet particulaire accidentel dans l'atmosphère.

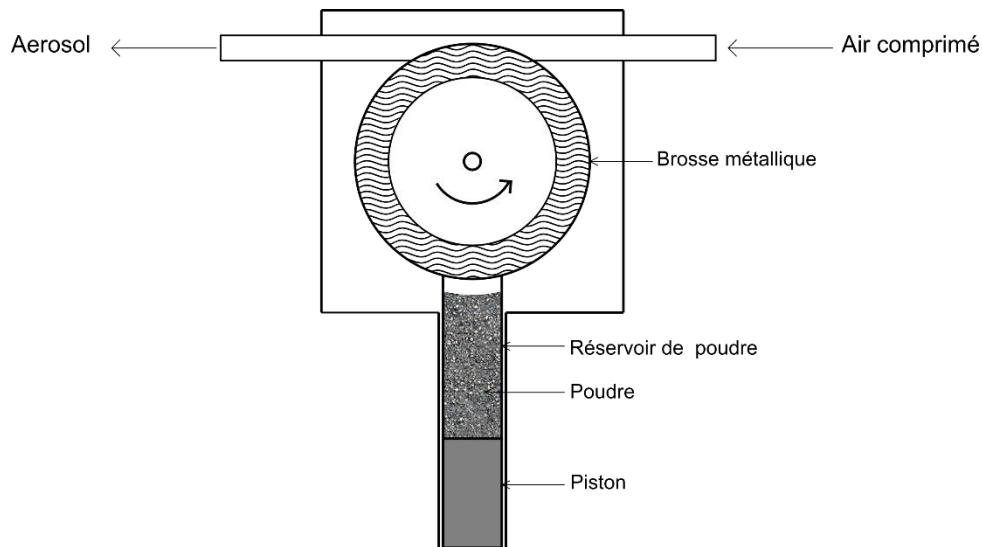


Figure 66 : Schéma de fonctionnement du générateur Palas RBG 1000.

Le générateur est constitué d'un réservoir contenant la poudre et qui sera mise en suspension dans l'air. Un piston placé sous ce réservoir entraîne les particules jusqu'à une brosse métallique rotative à vitesse imposée. Ce fonctionnement continu permet de garantir la stabilité de génération de l'aérosol. La brosse capte les particules qui sont ensuite entraînées par l'air comprimé qui balaye sa surface. L'augmentation de la vitesse de montée du piston (en mm/h) ou de la vitesse de rotation de la brosse (en tr/min) permet de générer un aérosol plus ou moins concentré en particules.

En réglant l'ouverture ou la fermeture de la vanne à pointeau (vanne n°4), nous pouvons régler et maintenir le débit pendant toute l'opération de colmatage.

c. Zone d'humidification

La zone dédiée à la génération d'humidité contrôlée se décompose en deux circuits. Le premier est constitué d'un débitmètre dit « voie sèche » qui va permettre de générer un air de faible teneur en eau (1 % en humidité relative). Le second, quant à lui, est équipé d'un débitmètre « voie humide » qui est placé en amont d'un générateur d'humidité qui fonctionne sur le principe de bullage (Figure 67).

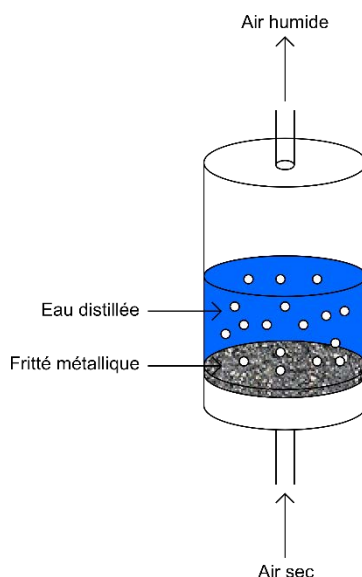


Figure 67 : Schéma du générateur d'humidité.

Ce générateur d'humidité est composé d'un cylindre métallique rempli d'eau distillée et possédant une arrivée d'air sec situé au niveau de son socle. L'intérieur est constitué d'un fritté métallique. Le passage de l'air au travers de ce dernier permet de générer de fines bulles d'air qui au contact de la phase liquide se chargent en vapeur d'eau. La capacité en eau de ce type de générateur est d'environ 500 mL, ce qui permet de générer un air à forte teneur en eau (environ 95 % d'humidité relative) sans interruption pendant au moins deux semaines, et ce pour un débit d'air de 2,6 L/min.

Les débitmètres utilisés sur ce montage sont des régulateurs de débit massique thermique de marque Brooks Instruments® et de type SLA 5850 S dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Caractéristiques des débitmètres utilisés.

	Débitmètre « voie sec »	Débitmètre « voie humide »
Gamme de fonctionnement (NL/min)	0 à 10	0 à 15
Précision (NL/min)	± 0,02 (en dessous de 2 NL/min) ± 0,1 (au-dessus de 2 NL/min)	± 0,03 (en dessous de 3 NL/min) ± 0,15 (au-dessus de 2 NL/min)
Temps de réponse (s)	< 1	< 1
Température de fonctionnement (°C)	De 0 à 70 °C	De 0 à 70 °C

Comme nous l'avons souligné précédemment, le débitmètre de voie humide va permettre de contrôler un débit d'air à haute teneur en eau (à environ 95 % d'humidité relative). Le débitmètre de voie sèche, quant à lui, a pour but de réguler un débit d'air quasiment sec (1-2 % d'humidité relative). Ainsi en réglant les deux débits, il est possible d'obtenir un air dont l'humidité relative peut varier de 1 % à 95 %. Ces différents réglages permettent d'obtenir des rapports de mélange allant de 0,2 g d'eau/kg d'air sec à environ 14 g d'eau/kg d'air sec à température ambiante.

d. Zone de mesure et de contrôle

La zone de mesure est composée de deux capteurs d'humidité relative et d'un capteur de perte de charge positionnés en amont et en aval d'une colonne de mesure dans laquelle est situé le lit de particules.

i. Capteur de pression différentielle

Le capteur de pression différentielle utilisé est de marque Keller® et de série PD 33 X. Ils sont basés sur l'utilisation d'un capteur de pression flottant de haute stabilité et d'un microprocesseur XEMICS, intégrant un convertisseur A/D 16 bits. La gamme de mesure est de 0 à 50000 Pa avec une précision mesure de 0,03 % de la pleine échelle (15 Pa dans notre cas) à température ambiante.

ii. Hygromètres capacitifs

Le principe de fonctionnement de ce type de capteur est fondé sur la variation de la capacité d'un condensateur dont le diélectrique est constitué d'une substance hygroscopique (un polymère par exemple) (Asch 2010). Le diélectrique est épais de quelques micromètres, ce qui va lui permettre d'absorber les molécules d'eau présentes dans l'air ambiant jusqu'à atteindre l'équilibre avec la vapeur d'eau contenue dans l'air humide. Cela va entraîner une variation de la constante diélectrique de la couche hygroscopique et par conséquent une variation de la capacité du condensateur (Figure 68).

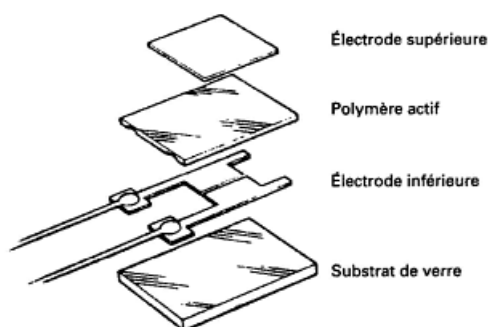


Figure 68 : Schéma représentatif d'un capteur capacitif. (D'après Asch, 2010)

Ces types de capteurs peuvent être utilisés sur une large gamme de température (de – 20 °C à 80 °C) et permettent de mesurer une humidité relative comprise entre 0 % et 100 % avec une incertitude de mesure relativement faible ($\pm 2 - 3$ % HR). Le temps de réponse de ces appareils se situe aux alentours de 1 à 2 secondes.

Il est important de préciser que l'hygromètre placé en amont de colonne fera une mesure à une pression supérieure à la pression atmosphérique normale (contrairement à l'hygromètre placé en aval). Il convient donc d'exprimer les deux mesures dans les mêmes conditions de pression. Le lecteur intéressé par les équations utilisées est invité à se reporter à l'**Annexe D**.

iii. Colonne de mesure

La colonne de mesure utilisée pendant cette étude a été réalisée par l'atelier de mécanique du LRGP, elle est en aluminium et son diamètre intérieur est de 47 mm. Elle contient un support pour le lit de particules générées par le générateur à brosse Palas®. Un laser d'une puissance de 3 mW et d'une longueur d'onde de 635 nm impacte la surface du gâteau de particules et une caméra microscopique de marque SuperEyes® permet d'enregistrer les déplacements de la tâche laser. La Figure 69 représente schématiquement la colonne utilisée :

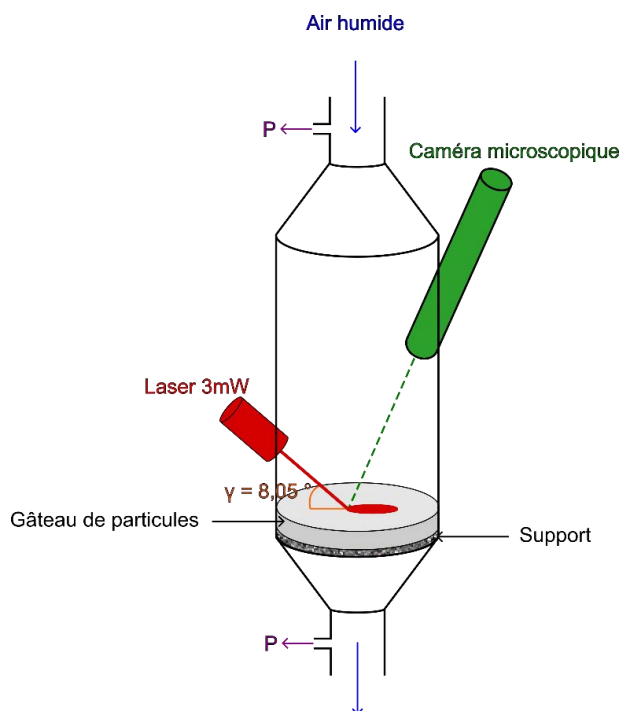


Figure 69 : Schéma de principe de la colonne de mesure.

Le principe de la méthode utilisée pour la mesure précise de l'épaisseur, ainsi que la description du protocole opératoire sont donnés dans la **Partie B.II.2**.

La dernière zone du montage nous permet de contrôler le débit traversant la colonne de mesure.

iv. Débitmètre massique TSI

Le débitmètre massique thermique utilisé en aval de la colonne de mesure de marque TSI® et de modèle 4140 est utilisé pour mesurer le débit d'air sortant. Ce débitmètre fournit des résultats fiables (avec une précision de mesure de $\pm 2\%$) et permet d'enregistrer le débit (en stdL/min ou en L/min), la température ($^{\circ}\text{C}$) et la pression (Pa) le traversant avec un temps de réponse de 4 ms. La faible perte de charge du débitmètre massique minimise la contre-pression du circuit d'écoulement et son impact sur le système.

Tableau 26 : Caractéristiques du débitmètre TSI Modèle 4140.

	Débitmètre TSI
Gamme de fonctionnement (stdL/min)	0 à 20
Précision (%)	± 2
Temps de réponse (ms)	< 4
Température de fonctionnement ($^{\circ}\text{C}$)	De 0 à 50 $^{\circ}\text{C}$

Comme tous les débitmètres massiques thermiques, l'humidité affecte les valeurs mesurées par le débitmètre TSI®. Lorsque l'air s'humidifie, la conductivité thermique et la viscosité de l'air sont modifiées. Cependant, ces changements ne sont pas pris en compte par l'appareil. Il est par conséquent indispensable de vérifier si cette erreur se situe bien dans la gamme des 2 % pour ne pas multiplier les erreurs obtenues lors des manipulations.

Dans ce but, une expérience a été réalisée à température constante (21,3 °C). Nous avons mesuré à l'aide du débitmètre TSI cinq couples de débits voie sèche/voie humide sans remplir le générateur d'humidité. Ainsi, en réitérant l'opération avec le générateur plein, et en utilisant les mêmes couples, un débit d'air humide (à humidité connue) été obtenu. Le débit réel peut être calculé avec la formule suivante (basée sur un bilan de matière) :

$$Qm_{AH} = Qm_{AS} + Qm_{eau} \quad \text{Éq. 96.}$$

Avec Qm, le débit massique du fluide étudié, les indices AH, AS et eau correspondent respectivement à l'air humide, l'air sec et l'eau. En incorporant l'humidité absolue, l'équation devient :

$$Qm_{AH} = Qm_{AS} \cdot (1 + w) \quad \text{Éq. 97.}$$

$$Qv_{AH} = Qv_{AS} \cdot (1 + w) \frac{\rho_{AS}}{\rho_{AH}} \quad \text{Éq. 98.}$$

Qv est le débit volumique et w l'humidité absolue de l'air (ou rapport de mélange). Nous connaissons à présent le débit d'air réellement reçu par l'appareil, il ne reste plus qu'à le comparer au débit volumique qu'il mesure et vérifier que ces valeurs restent dans la gamme d'erreur du capteur :

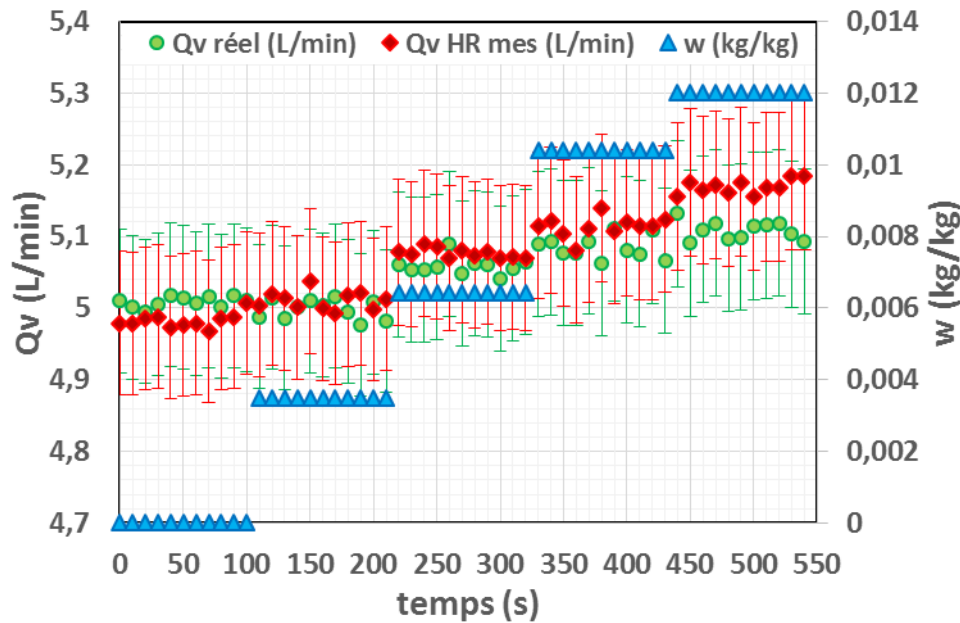


Figure 70 : Comparaison entre le débit mesuré par le débitmètre TSI et le débit réellement appliqué (gamme d'humidité relative comprise entre 1 et 75 % à 21,3 °C).

Comme nous pouvons le constater, la mesure du débitmètre massique TSI n'est que peu altérée par la présence d'humidité. En effet, la différence entre les données réelles et expérimentales reste dans la gamme d'erreur de mesure du capteur. L'ajout d'humidité ne posera pas de problème de mesure tant que l'on opère à température ambiante. Une augmentation de la température conduira à une humidité absolue plus importante et par conséquent à une erreur plus importante.

v. Hygromètre à miroir refroidi

Le principe de mesure des hygromètres à condensation repose sur le refroidissement graduel d'une surface jusqu'à la formation de buée. La température de cette surface est ensuite stabilisée de façon à maintenir un état d'équilibre entre la vapeur contenue dans l'air et le dépôt de buée. Une fois l'équilibre atteint, la température de ce dépôt est par définition la température de rosée de l'air (Métrologie 2014).

Les premiers hygromètres à condensation étaient extrêmement imprécis, car ils n'étaient conçus que pour détecter l'apparition de la condensation au cours d'un processus de refroidissement d'une surface. Cette détection « en direct » de la condensation donnait une valeur incorrecte de la température de rosée. Cependant, avec l'apparition des dispositifs électroniques permettant d'une part la détection automatique de l'apparition de la rosée et d'autre part la régulation du contrôle de l'épaisseur, ces appareils ont pu être utilisés comme des instruments de mesures qualitatives. Depuis, et en raison des nombreux progrès techniques réalisés, ce type d'hygromètre permet de mesurer l'humidité de l'air avec la plus grande exactitude.

La Figure 71 présente le schéma de principe de l'hygromètre à miroir refroidi utilisé pendant cette étude (marque : Michell Instruments®, modèle : S8000 Integral) :

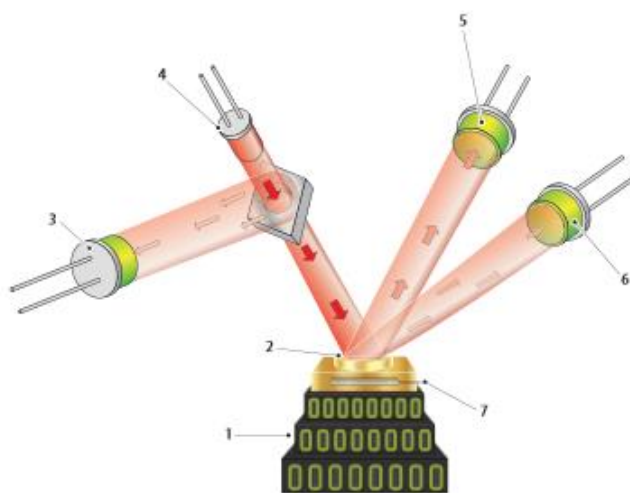


Figure 71 : Schéma de principe de l'hygromètre à miroir refroidi.

L'air dont on veut mesurer la teneur en eau circule dans la tête de mesure. Dans cette dernière est inséré un miroir (constitué de cuivre doré qui est non-oxydable), dont la température est contrôlée, et d'un système de détection optique. Un faisceau de lumière provenant d'une diode électroluminescente (DEL) (4) est focalisé à l'aide de lentilles sur la surface du miroir (2) avec une intensité fixe. Comme le miroir est refroidi, une faible quantité de lumière est réfléchie, en raison de l'effet de dispersion de l'eau de condensation formée sur la surface du miroir. Les niveaux de lumière réfléchie et diffusée, sont mesurés par deux photo-détecteurs (5 et 6) et comparés à un troisième détecteur de référence (3). La mesure de l'intensité initiale de la diode se fait par une lame séparatrice placée sur le trajet de celle-ci.

Les signaux issus de ce dispositif optique sont utilisés pour ajuster la température du miroir grâce à un ensemble de thermo-élément à effet Peltier (1). Ces éléments vont chauffer ou refroidir le miroir. La surface du miroir est alors contrôlée pour atteindre un état d'équilibre dans lequel l'évaporation et la condensation se produisent à la même vitesse. C'est pourquoi, la température du miroir, qui est mesurée par un thermomètre à résistance de platine (7), est égale à la température du point de rosée du gaz. Le Tableau 27 présente les spécifications techniques de l'appareil utilisé :

Tableau 27 : Spécificités techniques de l'hygromètre à miroir refroidi Mitchell.

	Valeurs
Gamme de mesure en température	- 60 à + 40 °C du point de rosée
Gamme de mesure en débit	0 à 1000 mL/min
Précision de mesure	± 0,1 °C point de rosée
Stabilité	Supérieur à 0,1 °C
Répétabilité	< 0,05 °C
Température de fonctionnement	- 20 à + 50 °C

2. Analyse de l'épaisseur par trigonométrie laser

a. Principe général de la méthode

La méthode utilisée pour obtenir la variation de l'épaisseur du lit de particules pendant la phase de filtration liée à la construction du lit de particules, et sous influence de l'humidité de l'air s'inspire du principe de la trigonométrie laser (Altmann and Ripperger 1997; Mendret et al. 2007). C'est une méthode optique qui se base sur la réflexion d'un laser sur une surface dont son épaisseur varie (comme c'est le cas d'un gâteau de particules). Une caméra est utilisée pour capturer l'image du faisceau laser. Lorsque l'épaisseur du dépôt formé fluctue, le spot laser va se déplacer. Ainsi, l'obtention du déplacement de ce spot nous permet de remonter à l'épaisseur du gâteau de filtration.

Le schéma de principe de l'analyse d'épaisseur par trigonométrie laser est le suivant :

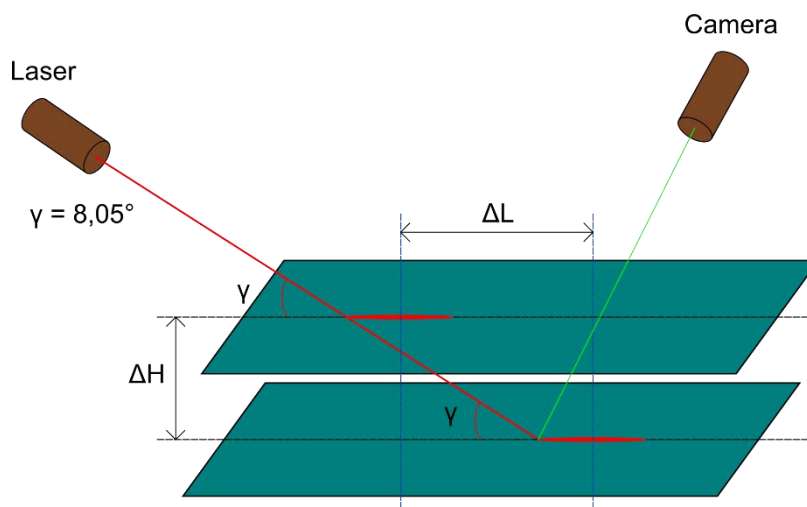


Figure 72 : Schéma de principe de la méthode d'analyse d'épaisseur par méthodologie laser.

Le laser impacte la surface du lit de particules avec un angle γ de $8,05 \pm 0,1^\circ$. En connaissant le déplacement ΔL du spot laser, il est possible d'obtenir la variation d'épaisseur du lit ΔZ comme suit :

$$\Delta H = \Delta L * \tan \gamma \quad \text{Éq. 99.}$$

Il est nécessaire de récupérer un grand nombre de clichés de laser impactant la surface du lit de particules pour obtenir la variation de hauteur du lit de particules placé dans la colonne de mesure de façon précise. Etant donné que les expériences réalisées dans le cadre de cette étude peuvent durer plusieurs jours, il était impossible de traiter « manuellement » toutes les

données enregistrées pendant ce laps de temps. C'est pourquoi, un programme de traitement des images obtenues a été développé à l'aide du logiciel Matlab® (version r2013b). Le code développé au cours de cette étude est donné en Annexe C.

b. Description du programme Matlab

Dans un premier temps, le logiciel SuperEyes® (version 3.5.3) est utilisé pour enregistrer les images filmées par la caméra fixée sur la colonne de mesure. Cette caméra permet d'obtenir des images avec une résolution maximale de 2560 x 1920 et possède une diode intégrée, afin de régler la luminosité.

Pour déterminer l'échelle de chaque image prise par la caméra, une première photographie du support sur lequel est déposée une règle est réalisée.

Cette mesure permet de déterminer la conversion pixel/longueur et déduire qu'un pixel vaut 11,74 µm. De ce fait, le déplacement de la tache sera précis à 11,74 µm près. Cette valeur permet de calculer l'erreur sur la mesure de l'épaisseur du gâteau :

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta(\Delta L)}{\Delta L} + \frac{\Delta(\tan \gamma)}{\tan \gamma} \quad \text{Éq. 100.}$$

Avec :

- $\Delta(\Delta Z)$, l'erreur absolue sur la détermination de la variation d'épaisseur du lit de particules.
- $\Delta(\Delta L)$, l'erreur absolue sur le déplacement de la tache laser.
- $\Delta(\tan \gamma)$, l'erreur sur l'expression de l'angle que fait la caméra et la surface du gâteau de particules.

Les images obtenues par la caméra sont toutes converties en niveau de gris à l'aide de la fonction `rgb2gray`. Cette conversion permet de s'affranchir du halo lumineux rouge qui se forme autour du spot laser.

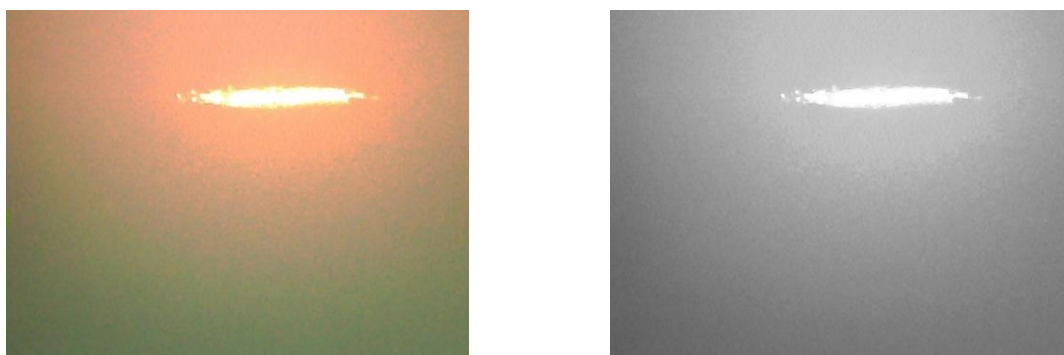


Figure 73 : Photographie du lit de particules réalisée par la caméra SuperEyes (à gauche : image originale – à droite : image en niveaux de gris).

Pour limiter les problèmes de fluctuation d'intensité du laser et de bruit de la caméra, seuls les points d'intensité maximale du laser sont pris en compte. Pour ce faire, l'image précédente est binarisée. Le principe de la binarisation est de récupérer les valeurs de chaque pixel de l'image et de produire uniquement deux classes de pixels. Tous les pixels possédant une intensité maximale (égale à 255 sur une base de 8 octets) se verront affecter la valeur de 1. Les pixels ne répondant pas à cette condition prendront quant à eux la valeur de 0.

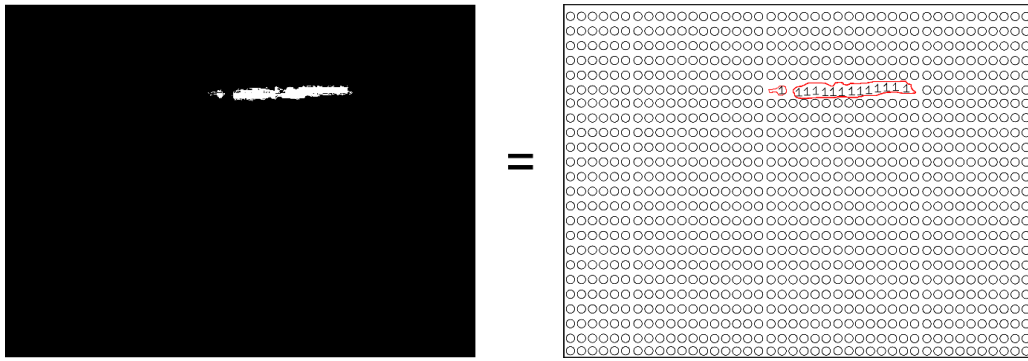


Figure 74 : A droite : Image binarisée et à gauche : valeur affectées par Matlab.

Lorsque toutes les images sont binarisées, l'obtention du déplacement de la tache laser peut être obtenue. Pour ce faire, nous avons calculé les coordonnées x et y du barycentre de chaque tache lumineuse. Etant donné que chaque pixel blanc possède un « poids » de 1. L'expression du barycentre revient à calculer la moyenne des coordonnées de tous les pixels blancs.

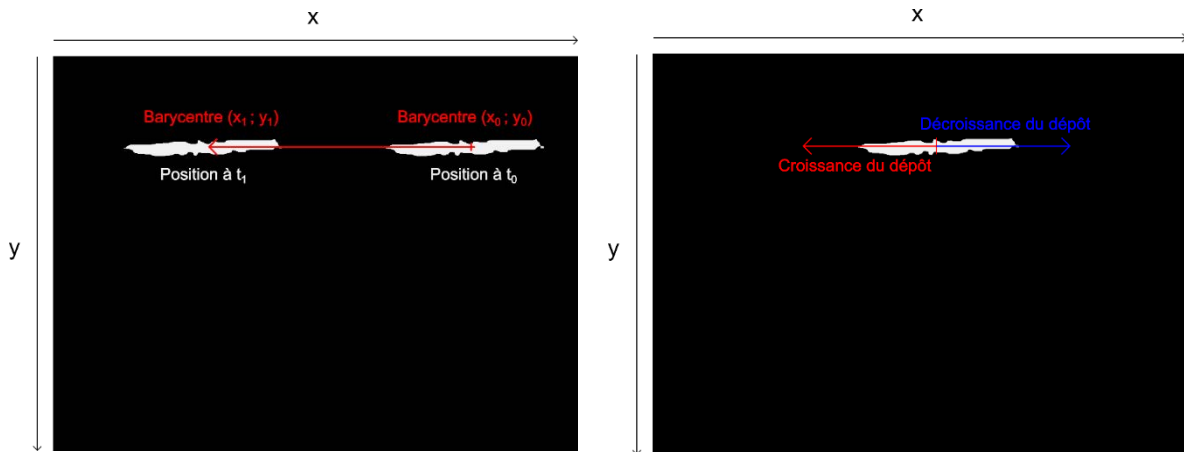


Figure 75 : Calcul du barycentre (à gauche : expression de la distance entre deux taches – à droite : condition de calcul).

Après cela, grâce aux coordonnées du spot laser à l'instant t_0 (notées x_0 et y_0) et à t_1 (notées x_1 et y_1), nous exprimons la distance parcourue par le laser en calculant la norme du vecteur déplacement de la tache comme suit :

$$\Delta L = \sqrt{(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2} \quad \text{Éq. 101.}$$

Notons également qu'une condition est appliquée au programme. Elle vérifie si l'abscisse x_1 est supérieure à x_0 . Si tel est le cas, la valeur ΔL est multipliée par (-1) afin de différencier une augmentation ou une diminution de l'épaisseur du gâteau de particules.

c. Validation de la méthode

Afin de valider la méthode d'analyse laser par trigonométrie, un dispositif d'essai des matériaux de marque INSTRON® et de model 5569 a été utilisé. Cet appareil permet d'évaluer la résistance de tous les matériaux en traction, compression, flexion, fatigue, dureté, impact et rhéologie. Il est composé de deux colonnes qui maintiennent une traverse. Il est possible de régler la hauteur de la traverse de manière très précise ($\approx 10 \mu\text{m}$).

La colonne de mesure a été déposée sur le socle de l'appareil et nous avons adapté la partie comportant son support sur la traverse. Pour chaque déplacement appliqué, nous avons

photographié la tache laser. Deux expériences ont été réalisées, dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats.

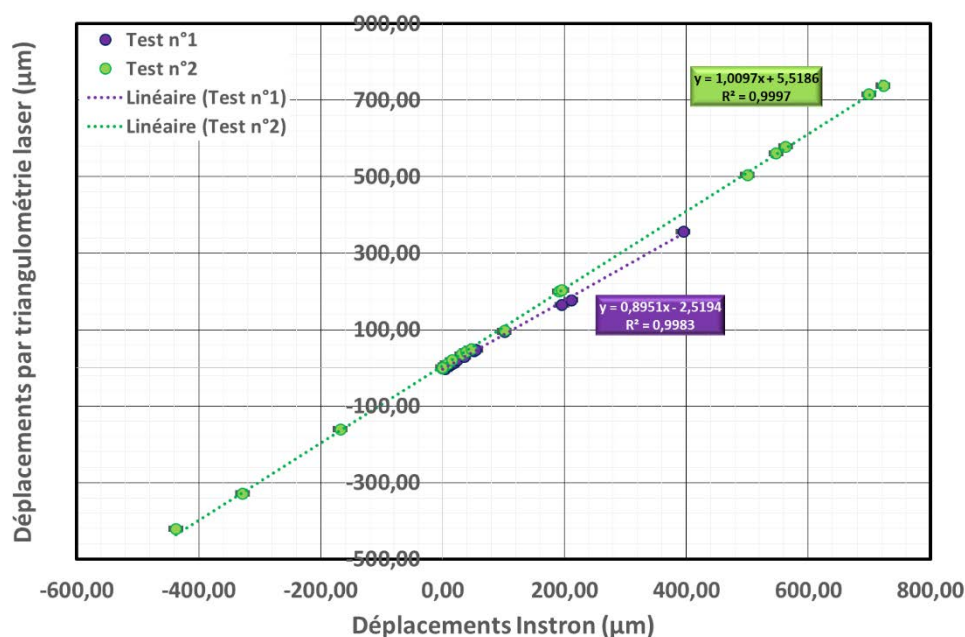


Figure 76 : Valeurs mesurées par le dispositif laser en fonction des valeurs appliquées par l'INSTRON®.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 76, les valeurs obtenues avec l'Instron et celles obtenues grâce à la trigonométrie laser sont très proches. En effet, si l'on en juge aux deux régressions linéaires, elles possèdent des pentes très proches de 1. Nous pouvons donc en déduire que le montage laser est fonctionnel et d'une très grande précision.

Il est cependant important de préciser que trois paramètres sont à contrôler pour visualiser de façon optimale le déplacement de la tache laser : l'éclairage émis par la caméra, l'inclinaison du gâteau de particules et le choix du support permettant de recueillir les particules.

i. Influence de l'éclairage de la caméra

Pour vérifier l'impact de l'éclairage sur la précision des mesures d'épaisseur, une expérience a été réalisée. Le principe est le suivant : deux images sont obtenues en photographiant le laser impactant la surface du support. La première, est réalisée sans utiliser la diode fixée sur la caméra et la seconde, en allumant la diode au maximum de son intensité. Ensuite, à l'aide du logiciel Matlab® l'intensité de ces images a été tracée en fonction de chaque pixel les composants.

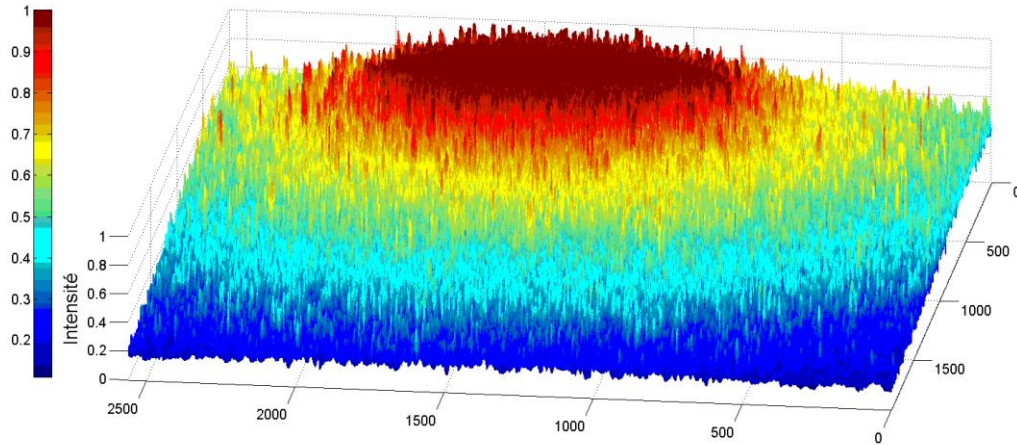


Figure 77 : Intensité de chaque pixel en fonction de leur position sans éclairage d'appoint.

Ce graphique nous montre que l'éclairage issu de la caméra est un paramètre crucial. Comme nous pouvons le constater, lorsque la diode de la caméra est éteinte, un grand nombre de pixels possède une intensité maximale. Ces observations peuvent s'expliquer par la puissance du laser (3 mW) qui semble être un peu élevée pour notre application. Ainsi, l'important nombre de points de forte intensité va influencer la détermination des coordonnées du barycentre. Cela peut induire une erreur importante sur la mesure de hauteur.

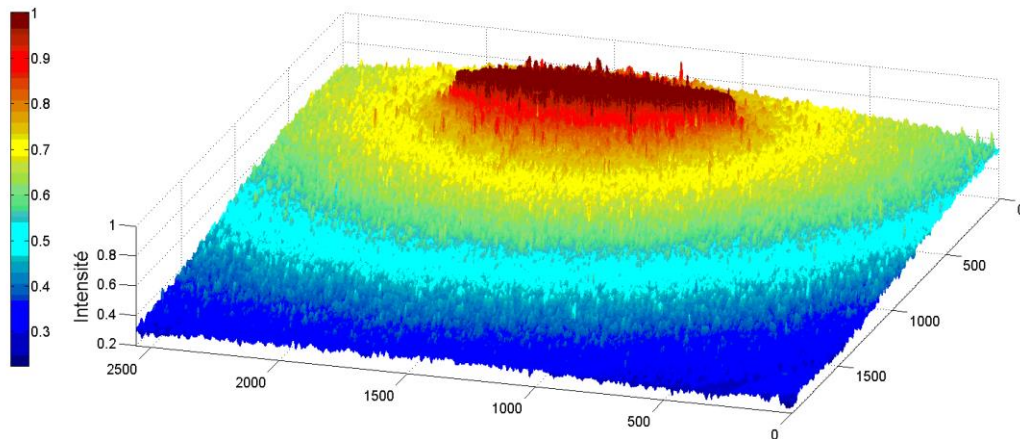


Figure 78 : Intensité de chaque pixel en fonction de leur position avec éclairage d'appoint.

Cette figure nous indique que lorsque la diode est en fonctionnement, l'intensité maximale de chaque pixel est répartie uniquement autour de la tache laser. De ce fait, le calcul des coordonnées du barycentre sera nettement plus précis par rapport au cas précédent. Il semble donc évident de laisser la diode en fonctionnement continu pendant chaque expérience.

ii. Influence de l'inclinaison du lit de particules

Deux cas de figures peuvent être identifiés. Le premier concerne la création d'un lit de particules incliné d'un angle quelconque et dont l'épaisseur croît de façon homogène. Le second cas correspond à la formation d'un gâteau de particules horizontal (par rapport au support) et dont l'épaisseur augmente de façon non homogène.

Gâteau initialement incliné et augmentation homogène de l'épaisseur :

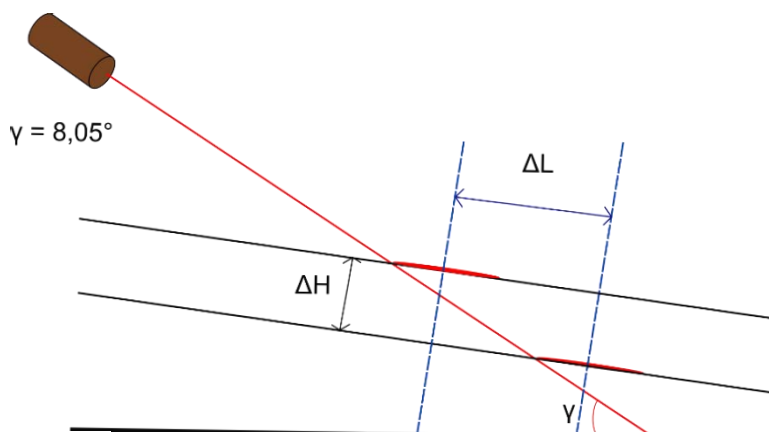


Figure 79 : Influence de la planéité de la surface sur la détermination de l'épaisseur.

Comme nous pouvons le constater, une variation de l'inclinaison du gâteau de particules, va entraîner une augmentation ou une diminution de l'angle γ (en fonction du sens de l'inclinaison) et donc une erreur de calcul sur la distance ΔH proportionnelle à la variation d'inclinaison de la surface. Le tableau suivant montre à titre indicatif, l'effet d'une éventuelle erreur sur l'angle γ d'environ 1° :

Tableau 28 : Influence d'une erreur sur l'angle γ sur la détermination de l'épaisseur du lit de particules.

	$(\gamma - 1^\circ) = 7,05^\circ$	$(\gamma + 1^\circ) = 9,05^\circ$
$ \Delta(\Delta H) /\Delta H$	0,13	0,12

Ce tableau nous indique que pour de faibles valeurs de déplacements de la tache laser, une variation de 1° de l'inclinaison du gâteau de particules peut entraîner une erreur de détermination de son épaisseur de 13 % au maximum.

Gâteau initialement plat et augmentation non-homogène de l'épaisseur :

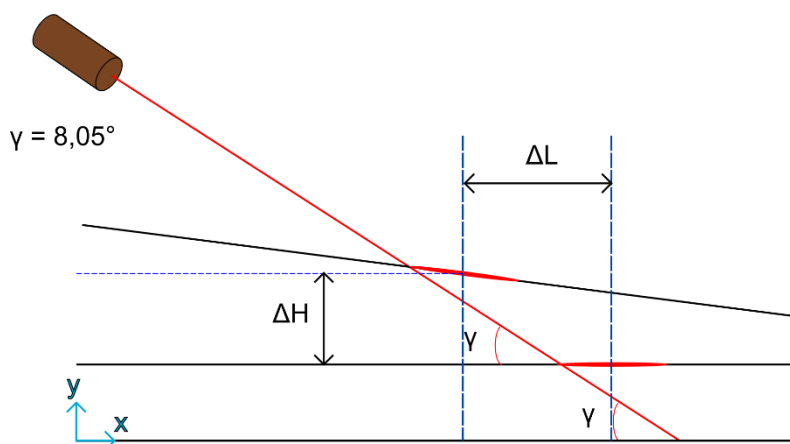


Figure 80 : Influence du changement de planéité sur la détermination de l'épaisseur.

La Figure 80 nous montre l'influence d'une augmentation inhomogène de l'épaisseur du gâteau de particules. Le calcul des coordonnées du barycentre ne sera pas affecté par ce changement. De ce fait, les valeurs du déplacement ΔL et de la variation de hauteur ΔH seront correctes. En revanche, la mesure d'épaisseur se fait de façon ponctuelle. Ainsi, l'épaisseur calculée sera non-représentative de la totalité de la surface du lit (par exemple, pour $x = 0$ l'épaisseur mesurée sera sous-estimée).

iii. Choix du support utilisé

Dans ce type d'expérience, le choix du support permettant de collecter les particules générées est crucial. Effectivement, nous souhaitons observer une variation de l'épaisseur du lit de particules, il est donc indispensable de sélectionner un support qui ne soit pas compressible.

Afin de mieux comprendre l'influence de la perte de charge sur l'épaisseur du support, deux supports de nature différente (un filtre de marque Whatman® de modèle n° 1825-047 et un fritté en acier inoxydable) ont été déposés tour à tour dans la colonne de mesure. Ensuite, pour augmenter la pression appliquée, le débit d'air les traversant a été augmenté (de 1 à 10 L/min par palier de 1 L/min). Les caractéristiques des deux supports sélectionnés sont listées dans le tableau suivant :

Tableau 29 : Caractéristiques des supports utilisés.

	Filtre (marque Whatman, modèle n° 1825-047) <i>Données constructeur</i>	Fritté <i>Données obtenues expérimentalement</i>
Composition	Fibres de verre	Acier inoxydable
Masse (g)	0,129	$14,723 \pm 0,002$
Diamètre (mm)	47	$43 \pm 0,1$
Epaisseur (mm)	0,420	$2,1 \pm 0,1$
Densité	1,79	8,01
Porosité (%)	94	59 ± 6

Le graphique suivant représente la variation d'épaisseur du support, ΔH , en fonction du rapport $\Delta P/\Delta P_0$:

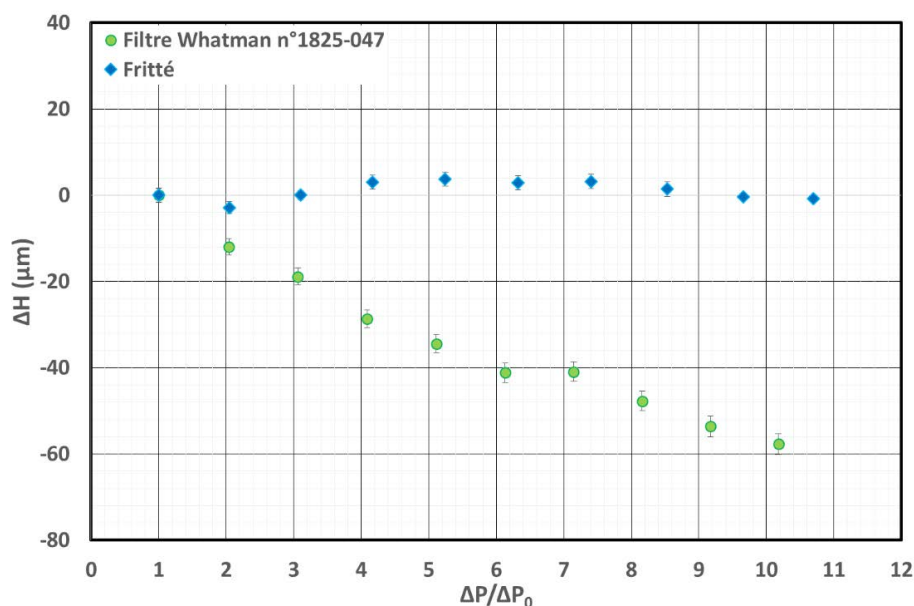


Figure 81 : Influence de la perte de charge sur l'épaisseur du support.

Comme nous pouvons le constater, l'augmentation de pression a une influence notable sur la variation d'épaisseur du filtre Whatman. En effet, pour un rapport $\Delta P/\Delta P_0$ de 10, nous remarquons une diminution d'environ 60 μm de son épaisseur. En d'autres termes, pour une pression 10 fois supérieure à la pression initiale, le filtre se comprime. En ce qui concerne le fritté, l'augmentation de la pression n'entraîne aucune modification de sa structure. Ainsi, aux vues de ces résultats, seul le fritté sera utilisé dans cette étude et dans toutes les expériences suivantes.

iv. Influence de l'humidité sur la perte de charge du support

Un test préliminaire a également été effectué afin d'observer l'influence de l'humidité relative de l'air sur les variations de perte de charge du support. Le fritté a été soumis à un courant d'air humide contenant environ 12 g d'eau/kg d'air sec à 23 °C (ce qui correspond à une humidité relative d'environ 83 %) pendant 70 heures environ. Le but de cette expérience est de vérifier si la vapeur d'eau contenue dans l'air a une influence ou non sur la perte de charge du support. La Figure 82 et 83 présentent les résultats obtenus :

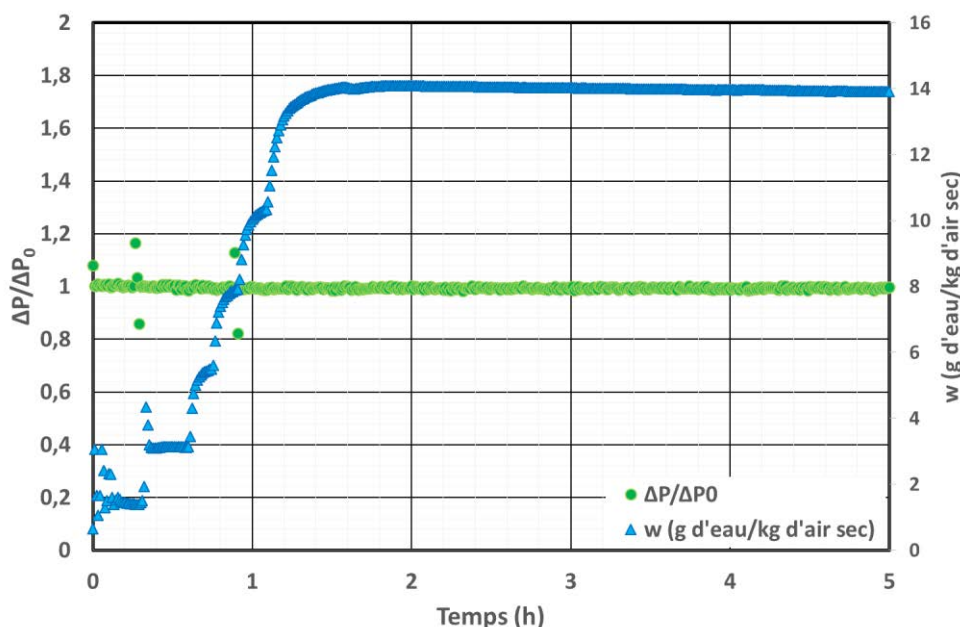


Figure 82 : Influence de l'humidité de l'air sur la perte de charge du support (Temps de manipulation représenté : entre 0 et 5 h)

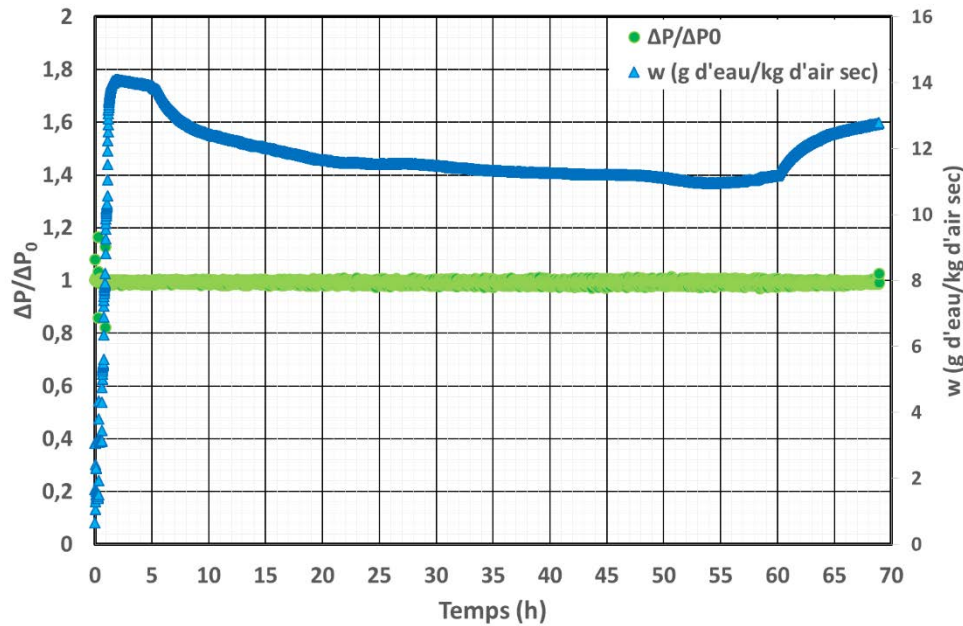


Figure 83 : Influence de l'humidité de l'air sur la perte de charge du support (Temps de manipulation représenté : entre 0 et 70 h).

Les résultats nous permettent d'affirmer que la perte de charge du support ne varie pas jusqu'à 12 g d'eau /kg d'air sec et ce pendant presque trois jours. L'augmentation de l'humidité relative de l'air n'affecte pas la perte de charge du support. Il ne sera donc pas nécessaire de corriger pour chaque humidité les données de variation de perte de charge obtenue pour les aérosols étudiés.

Le tableau suivant indique les valeurs de masse du fritté sec, après 70 heures à 83 % d'humidité relative ainsi que $v(a_0)$ et l'erreur de mesure associée :

Tableau 30 : Influence d'une erreur sur l'angle γ sur la détermination de l'épaisseur du lit de particules.

	$m_{\text{fritté sec}} \text{ (g)}$	$m_{\text{fritté HR = 83 \%}} \text{ (g)}$	$v(a_0) \text{ (g/g)}$	$\Delta v(a_0) \text{ (g/g)}$
Fritté métallique	14,7787	14,7820	$2,23 \cdot 10^{-04}$	$1,35 \cdot 10^{-05}$

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le fritté métallique sorbe une masse d'eau négligeable comparativement aux poudres présentées (augmentation maximale de sa masse de 0,02 % contre 0,1 % minimum pour le Xe2 PRINTEX). Ainsi, il ne sera pas indispensable de prendre en compte les variations de masse d'eau du fritté métallique.

3. Etude de la compressibilité d'un dépôt nanostructuré d'Aerosil 200

La présente étude a pour objectif général de caractériser la compressibilité d'un dépôt nanostructuré. L'intérêt principal est de vérifier si la pression exercée par le fluide sur le milieu poreux est suffisante pour modifier ses caractéristiques structurales.

Pour ce faire, un gâteau de particules d'Aerosil 200 a été généré à très faible vitesse (1 L.min⁻¹). Une fois la génération stoppée, de l'air sec est envoyé à travers le milieu poreux à différents débit allant de 1 à 10 L.min⁻¹ (de manière croissante). La perte de charge et l'épaisseur sont mesurées en continu. Les résultats obtenus sont représentés par la Figure 84 :

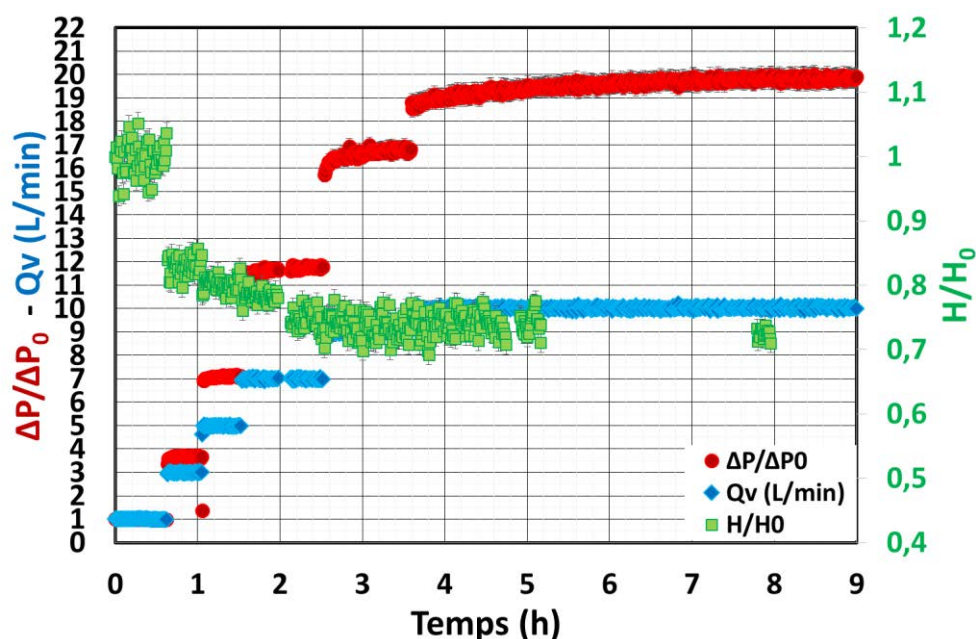


Figure 84 : Débit, variation de Perte de charge et d'épaisseur en fonction du temps pour l'Aerosil 200 DEGUSSA à $a_0 = 0$.

La Figure 84 représente la variation de perte de charge et d'épaisseur en fonction du temps et du débit appliqué. Plusieurs observations peuvent être faites : tout d'abord, la perte de charge n'est pas proportionnelle au débit appliqué. En effet, pour un débit de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, la perte de charge relevée est 20 fois supérieure à la perte de charge initiale du lit. Ces hypothèses peuvent s'expliquer par la diminution d'épaisseur du lit (environ 30 % de diminution pour un débit de $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), qui correspond à une diminution de sa porosité. Par ailleurs, l'épaisseur ne semble plus varier à partir d'un débit avoisinant $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ces observations nous montrent l'importance du phénomène de compression sur des gâteaux à haute porosité. De tels phénomènes peuvent poser des problèmes lors de test sous humidité. En effet, si le débit d'air humide envoyé est légèrement plus important que le débit d'air sec sous lequel le milieu a été généré, les phénomènes de variation de perte de charge sous humidité risquent d'être écrantés par ceux de compression du lit.

A la lumière de ces résultats, il semble indispensable de générer le milieu à un débit supérieur à celui de perméation dans le but d'obtenir un lit de particules plus compact. De ce fait, les variations observées seront uniquement dues à la sorption de l'eau par le milieu.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Protocole expérimental

L'aérosol est produit à partir des poudres, caractérisées dans la partie A, placées dans le générateur à brosse tournante Palas® (RBG 1000). La formation du lit de particules ultrafines se fait au niveau du fritté métallique positionné dans la colonne de mesure. Une fois le lit de particules formé, la génération de particules est stoppée et un flux d'air humide est généré.

Pour chaque palier d'humidité, nous relevons la valeur de perte de charge après sa stabilisation (supposée correspondre à un équilibre thermodynamique de sorption) ainsi que l'épaisseur du dépôt. Ces mesures sont enregistrées toutes les 40 sec au moyen des deux capteurs capacitifs et du manomètre différentiel positionnés de part et d'autre de la colonne.

Le débit de filtration (pendant le colmatage du fritté) est de 15 L/min, tandis que celui de perméation de l'air dans le milieu poreux est fixé à 2,6 L/min. Nous avons fait ce choix pour s'affranchir des problèmes de compression du milieu poreux (comme l'indique l'étude sur la compressibilité du lit d'Aerosil 200).

Une fois la totalité de la gamme d'activité parcourue, la génération d'air humide est stoppée. Le fritté (retenant les particules humides) est ensuite pesé. Par cette opération, la masse de particules et d'eau présente dans le milieu est obtenue. Ensuite, le fritté est déposé dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures. L'ensemble fritté/particules est sorti de l'étuve. Une fois que la température de l'ensemble descendue, il est pesé de nouveau. La masse de particules sèche est ainsi déduite. Enfin nous pouvons vérifier si l'équilibre de sorption a été atteint pour le dernier palier d'humidité appliqué en comparant la masse d'eau sorbée à celle mesurée par les isothermes de sorption.

La Figure 85 résume le protocole expérimental suivi durant les travaux :

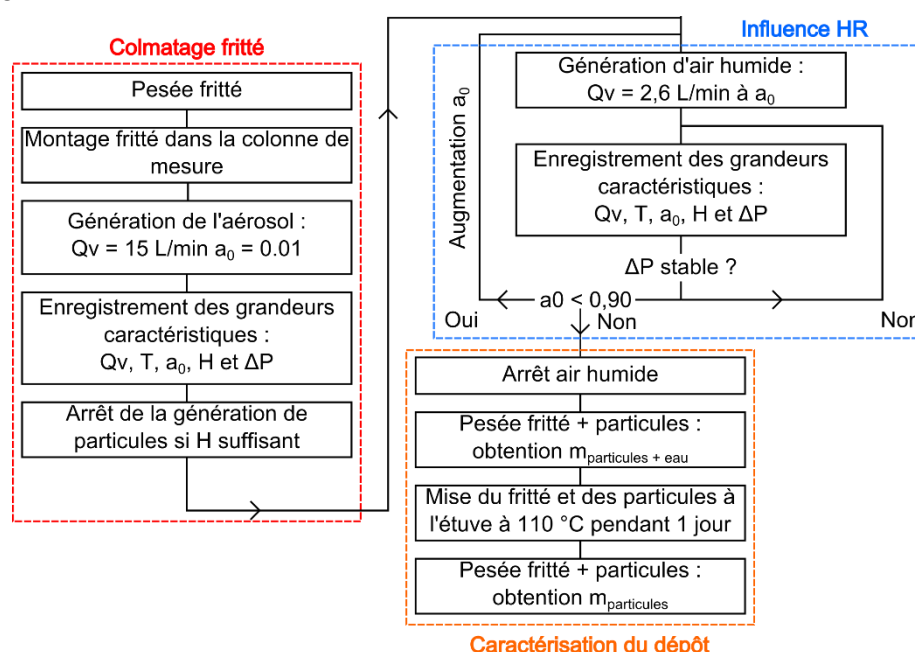


Figure 85 : Protocole expérimental.

2. Influence de l'humidité de l'air sur le milieu poreux nanostructuré

L'objectif principal de cette partie est de caractériser les variations de perte de charge de différents milieux poreux nanostructurés à plusieurs taux d'humidité relative. Nous avons choisi de représenter la variation de perte de charge en divisant la perte de charge, pour une activité donnée, par celle du lit sec en fonction du temps (en h). La variation d'épaisseur ΔH du lit et celle de l'humidité absolue en amont et en aval de la colonne sont également présentées.

Nous ne décrivons ici que les résultats concernant le zinc-aluminium. En effet, les tendances des évolutions temporelles étant similaires pour tous les échantillons nous ne nous attarderons pas sur chacun d'entre eux.

a. Influence sur la perte de charge du milieu

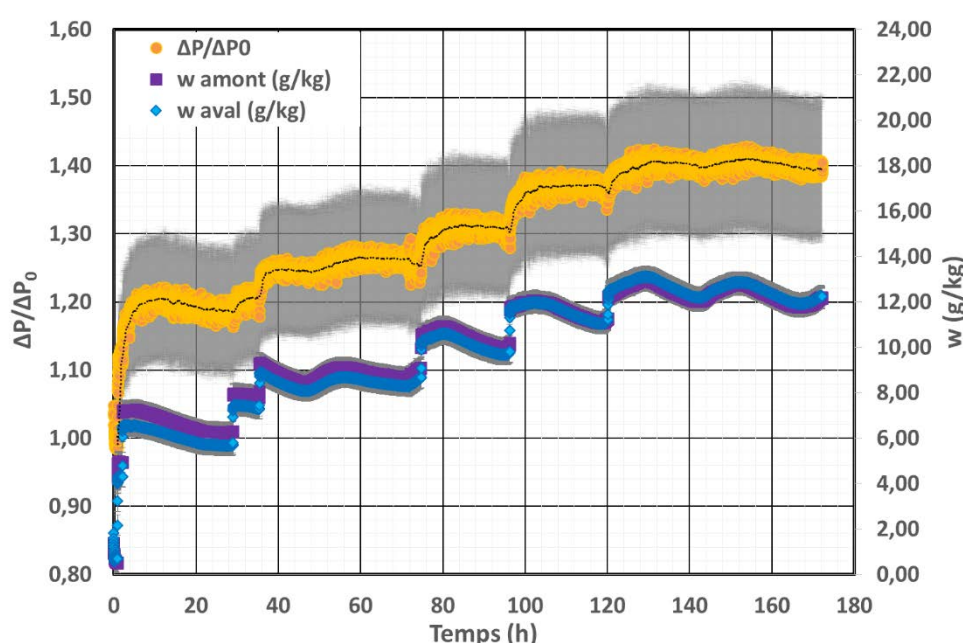


Figure 86 : Influence de l'humidité sur la perte de charge relative ($\Delta P/\Delta P_0$) d'un lit composé de nanoparticules de zinc-aluminium.

La Figure 86 nous montre que pour chaque palier d'humidité appliqué, la perte de charge du milieu poreux augmente progressivement pour ensuite se stabiliser. L'augmentation maximale de perte de charge est d'environ 40 % pour une humidité absolue de 12 g d'eau/kg d'air sec ($a_0 = 0,86$ pour 20 °C). Ces tendances méritent une attention particulière. Tout d'abord, le fait de ne pas noter d'augmentation soudaine nous indique que la modification des propriétés structurales de l'air due à la hausse d'humidité n'est pas (ou peu) à l'origine de ces changements. Par ailleurs, si l'on en croit la lente cinétique d'augmentation, il semblerait que les mécanismes d'adsorption-condensation sont bien responsables des comportements observés comme l'avait supposé Joubert (A. Joubert 2009). Pour les faibles valeurs d'humidité, il peut s'écouler environ 2 heures pour noter une stabilisation de la perte de charge. En revanche, pour la plus haute humidité, il faut attendre plus de 10 heures avant d'atteindre un palier de perte de charge. En effet, comme nous avons pu le constater dans les parties précédentes, la région des hautes humidités correspond au domaine de la condensation capillaire qui est un phénomène beaucoup plus lent que l'adsorption multicouche.

Il est toutefois important de préciser qu'il est impossible de comparer les cinétiques obtenues à l'aide des trois méthodes d'adsorption et celle données par la colonne de mesure. Les différentes configurations géométriques expérimentales en sont les causes. En effet, dans certain cas, le flux d'air humide traverse entièrement le milieu poreux (colonne de sorption et de mesure) et dans d'autres, partiellement (balance de sorption ou une partie du flux contourne le milieu et une autre le traverse). C'est pourquoi, le temps pour réaliser une expérience de sorption est plus important que celui obtenu dans le cas colonne de mesure de perte de charge.

b. Influence sur l'épaisseur du milieu

Pour quantifier les variations d'épaisseur du milieu sous humidité, nous avons choisi de représenter ΔH (μm) et w (g/kg) en fonction du temps (exprimé en heures) :

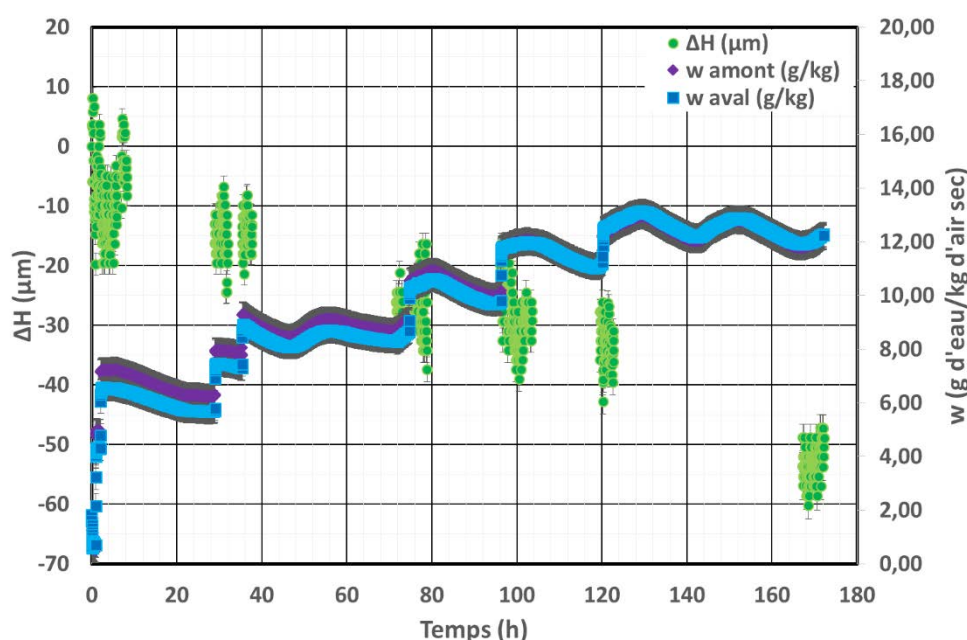


Figure 87 : Influence de l'humidité sur la variation d'épaisseur H d'un lit composé de nanoparticules de zinc-aluminium.

Comme nous l'indique la Figure 87, l'épaisseur du milieu nanostructuré diminue proportionnellement pour chaque humidité appliquée. La plus forte baisse ($\approx 55 \mu\text{m}$) est observée pour une humidité de 12 g d'eau/kg d'air sec. Cependant, ces tendances ne sont pas significatives étant donné que l'épaisseur initiale du gâteau est de 1,8 mm (soit une diminution relative maximale de 3,1 %). Nous discuterons de l'importance de ces observations dans la partie modélisation des phénomènes.

c. Synthèse des résultats

La figure suivante représente la perte de charge stabilisée correspondante à chaque palier d'humidité appliqué et le rapport entre H et H_0 (l'épaisseur du lit formé sous air sec). Quatre échantillons sont étudiés ici : l'Aerosil 200, le Xe2 PRINTEX, le zinc-aluminium et le Zinc d'Inframat Advanced Materials :

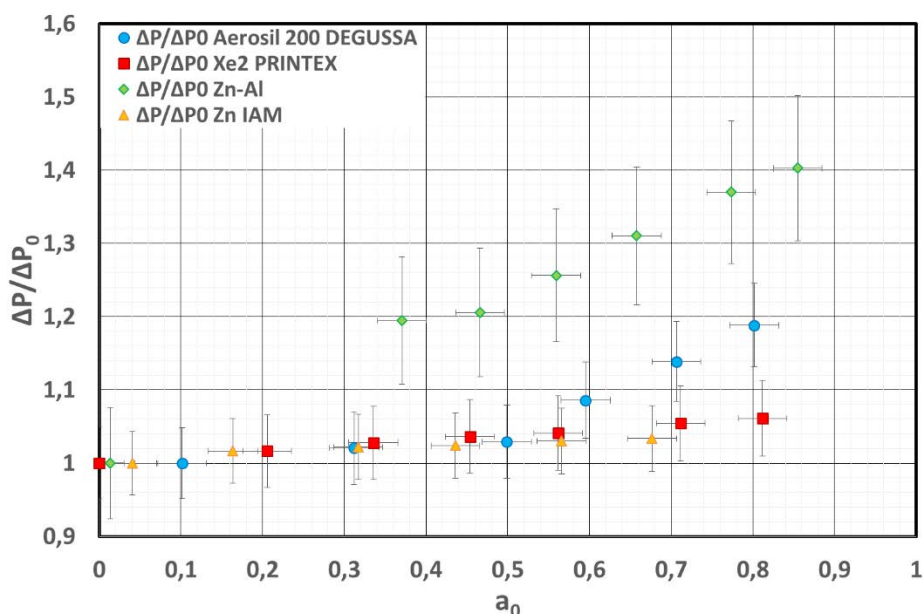


Figure 88 : Perte de charge relative ($\Delta P/\Delta P_0$) en fonction de chaque palier d'activité en eau appliqué.

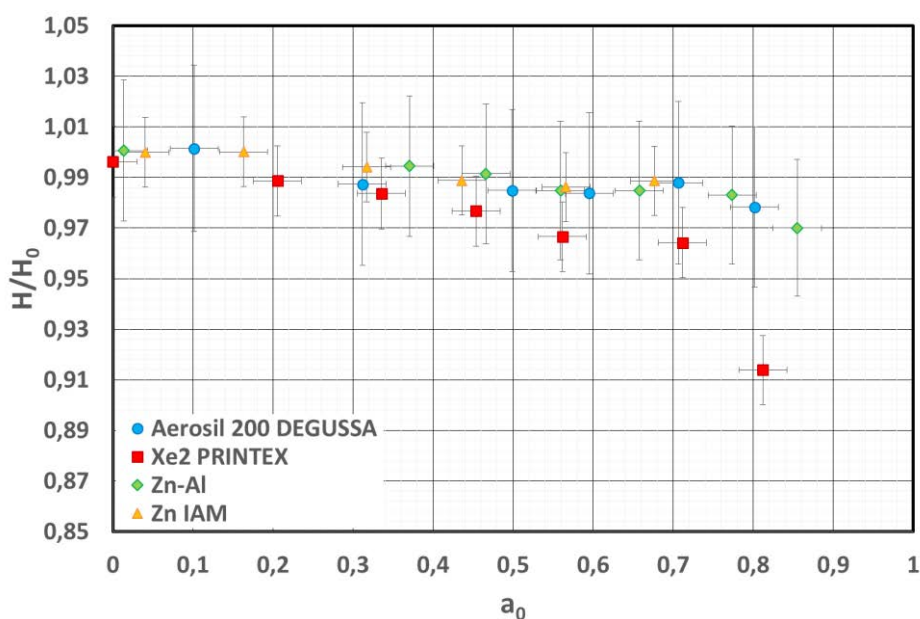


Figure 89 : Variation d'épaisseur (H/H_0) en fonction de chaque palier d'activité en eau appliqué.

La Figure 88 révèle que l'échantillon présentant la plus forte augmentation de perte de charge est le zinc-aluminium (40 % pour $a_0 = 0,85$). L'Aerosil 200 quant à lui voit sa perte de charge augmenter de 20 % à 80 % d'humidité relative. Enfin, le Xe2 PRINTEX et le Zinc IAM sont les poudres les moins impactées par l'augmentation d'humidité (avec moins de 5 % d'accroissement pour HR = 70 %). Ces observations sont importantes, en effet, nous avons pu constater (par les isothermes de sorption) que l'Aerosil 200 a la plus forte affinité avec l'eau. Cependant, force est de constater que la variation de perte de charge du zinc-aluminium est la plus importante. La seule explication logique à ce constat concerne la variation de porosité du milieu sous humidité. Il se pourrait donc que la porosité du zinc-aluminium soit plus impactée que celle de l'Aerosil 200.

En revanche, aux vues des barres d'erreur de la Figure 89, il est impossible de classer les poudres en termes de variation d'épaisseur. Seul l'échantillon de Xe2 PRINTEX à 82 % d'humidité semble être plus faible que les autres (près de 10 % de diminution d'épaisseur). Cependant, il convient de rappeler la nature « charbonneuse » de cet aérosol, ce qui pose des problèmes de mesure par trigonométrie laser. En effet, au cours de la génération, cette poudre a tendance à masquer le spot laser et à diminuer l'intensité mesurée par la caméra. Cette observation nous amène à nous interroger sur l'intérêt du dispositif laser pour caractériser le changement d'épaisseur sous humidité pour ce type de poudre.

Nous avons présenté dans cette partie le dispositif expérimental ainsi que les résultats d'influence de l'humidité sur la perte de charge de lit composés de particules ultrafines. Il a été également possible d'enregistrer les variations d'épaisseur du milieu à l'aide d'un dispositif se basant sur la méthode de trigonométrie laser. Expérimentalement, il est toujours trouvé que l'augmentation d'humidité conduit à une diminution de l'épaisseur et une augmentation de la perte de charge du milieu. Ces variations possédant des cinétiques assez lentes, nous pouvons supposer que les phénomènes responsables sont bien l'adsorption multicouche et la condensation capillaire. Dans cette optique, nous allons proposer dans la partie suivante une relation permettant de calculer la porosité d'un milieu granulaire en fonction de l'humidité présente dans l'air. Ensuite, en introduisant cette nouvelle relation dans les modèles de perte de charge existant, il sera possible de représenter l'équilibre thermodynamique de perte de charge observé dans la Figure 88.

IV. MODELISATION DE LA PERTE DE CHARGE DES MILIEUX POREUX SOUS HUMIDITE

Pour expliquer les évolutions expérimentales de la perte de charge des dépôts nanostructurés sous contrainte humide, nous avons supposé qu'elles étaient dues à un changement de porosité du dépôt. Ainsi, en admettant que les seuls changements responsables de ces variations sont la modification de la hauteur du milieu et la sorption de l'eau par les particules il est possible de calculer une nouvelle expression de la porosité en utilisant le modèle AC.

1. Calcul de la porosité du milieu sous humidité

Le milieu poreux humide peut être schématisé comme suit :

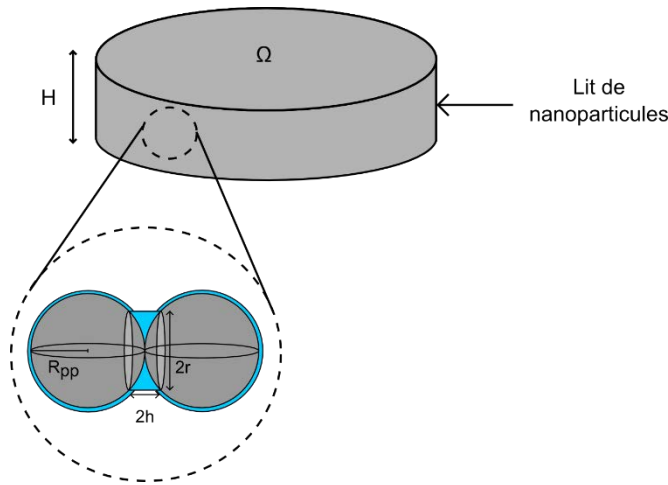


Figure 90 : Schématisation du lit de nanoparticules à haute humidité (Ω est la section du milieu poreux et H, sa hauteur).

La forme générale de la porosité est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon(a_0) = \frac{V_{vide}(a_0)}{V_{total}(a_0)} \quad \text{Éq. 102.}$$

Selon les hypothèses décrites précédemment, le volume total correspond au volume de l'ensemble des particules constitutives du milieu poreux, au volume d'eau adsorbé-condensé dans le lit et au volume de vide. De ce fait, la porosité devient :

$$\varepsilon = \frac{V_{total}(a_0) - V_{particules} - V_{eau}(a_0)}{V_{total}(a_0)} = 1 - \left[\frac{V_{particules} + V_{eau}(a_0)}{V_{total}(a_0)} \right] \quad \text{Éq. 103.}$$

Chaque volume peut se calculer à l'aide des équations suivantes :

$$V_{total}(a_0) = \Omega \cdot H(a_0) \quad \text{Éq. 104.}$$

$$V_{particules} = \frac{m}{\rho_s} \quad \text{Éq. 105.}$$

$$V_{eau} = \frac{v(a_0) \cdot m}{\rho_l} \quad \text{Éq. 106.}$$

Par conséquent, l'expression de la porosité (dépendante du taux d'humidité) devient :

$$\varepsilon(a_0) = 1 - \left[\frac{m(\rho_s + v(a_0))}{\rho_l \cdot \Omega \cdot H(a_0)} \right] \quad \text{Éq. 107.}$$

Où $v(a_0)$ sera calculé à l'aide de l'équation du modèle AC.

2. Insertion dans les modèles de perte de charge

Trois modèles de perte de charges décrits précédemment ont été choisis en tenant compte de la variation de porosité en fonction de l'humidité de l'air.

- **Modèle de Kozeny-Carman** : Cette équation est valable pour des particules sphériques de taille identique en régime laminaire, elle est l'une des plus utilisées pour prédire la perte de charge d'un milieu poreux. C'est un modèle capillaire, qui selon Punčochář (Punčochář and Drahoš 2000) n'est pas valable pour des hautes porosités ($> 0,6$) aux nombres de Reynolds considérés. Par conséquent, pour le calcul de la constante h_k , nous utiliserons la relation de Carroll qui a pour but d'étendre la gamme de validité, en termes de porosité, du modèle de Kozeny-Carman.
- **Modèle de Mauret-Renaud** : Ce modèle est de type particulaire et est adapté aux calculs de perte de charge de milieux de hautes porosités composés de particules sphériques. Il est également valable pour tout type d'écoulement.
- **Modèle de Thomas** : C'est un modèle particulaire permettant de prédire la perte de charge d'un dépôt d'agglomérats/agrégats de nanoparticules. Etant donné que ce modèle reprend le principe de celui d'Endo, il est valable aussi en régime laminaire.

Ainsi, en insérant la relation de porosité dans ces trois modèles, nous obtenons trois équations capables d'exprimer la valeur de perte de charge stabilisée à une activité donnée. Cependant, il est nécessaire de connaître la variation de hauteur du milieu poreux en fonction de l'activité en eau et de réaliser une isotherme de sorption pour déterminer les trois constantes du modèle GAB. Ce sont ces deux raisons qui font que les essais de modélisation présentés dans cette partie ne peuvent être prédictifs. Ils permettront de vérifier l'impact du mécanisme d'adsorption-condensation sur l'augmentation de perte de charge observée.

Le Tableau 31 regroupe les équations utilisées par les trois modèles et nous montre le nombre important des grandeurs physiques requises.

Tableau 31 : Rappel des équations utilisées

Kozeny-Carman	$\Delta P = \frac{h_k \cdot \mu \cdot U_0 \cdot a_g^2 \cdot (1 - \varepsilon(a_0))^2 \cdot H(a_0)}{Cu \cdot \varepsilon^3(a_0)}$
	$h_k = 5 + e^{(14(\varepsilon(a_0) - 0,8))}$
Mauret-Renaud	$\Delta P = \frac{\mu^2 \cdot (1 - \varepsilon(a_0))^3 \cdot \tau \cdot Re^* \cdot H(a_0) \cdot (1 - \varepsilon(a_0))}{2 \cdot \varepsilon(a_0) \cdot \rho_f} \cdot \left[1 + 58,08 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Re^*}{0,135 + Re^{*0,3}} \right]$
	$Re^* = \frac{U_0 \cdot \tau \cdot \rho_f}{\varepsilon(a_0) \cdot \mu \cdot a_g}$
Thomas	$\Delta P = \frac{1,78 a_g^2 (1 - \varepsilon(a_0))^{1,5} \cdot (1 + 56 \cdot (1 - \varepsilon(a_0))^3) \cdot \mu \cdot U_0 \cdot H(a_0) \cdot F_c}{Cu}$

Dans cette partie, nous avons proposé de représenter les variations de perte de charge sous humidité par une approche simple. Pour ce faire, nous avons supposé que la sorption de l'eau par le milieu modifiait uniquement sa hauteur et sa porosité. En effet, lorsque l'eau interagit avec le milieu, elle forme une couche et des ponts capillaires autour des particules le composant. Ce volume d'eau va obstruer les pores, limiter le passage de l'air et, par conséquent, augmenter la perte de charge du milieu. Ainsi, en insérant les changements de porosité développée dans trois modèles de perte de charge décrits précédemment, il sera

possible de déterminer la valeur des paliers de perte de charge obtenus en fonction de l'humidité de l'air. Le volume d'eau présent dans le milieu sera calculé par l'AC Model. Comme tout modèle de sorption, il suppose que l'équilibre thermodynamique adsorbat-adsorbant est atteint. Il lui est donc impossible de représenter la variation temporelle de volume d'eau. Par conséquent, seules les valeurs de perte de charge stabilisées pourront être modélisées (cf. Figure 88).

Le paragraphe suivant a pour but de valider les hypothèses faites dans cette partie et de présenter une étude de sensibilité des modèles modifiés par l'équation de porosité. Nous analyserons l'influence du diamètre des particules primaires constitutives du milieu, de la hauteur, de l'influence de la correction de la surface spécifique et de l'intérêt d'utiliser la partie adsorption dans le modèle AC.

3. Confrontation modèle/expériences

Le tableau suivant regroupe les données caractéristiques des milieux poreux générés en utilisant le Palas® RBG 1000. La hauteur initiale du lit (H_0) est obtenue grâce au dispositif laser une fois la génération de particules stoppée. La porosité initiale (ϵ_i) est calculée à l'aide de la relation 104. La masse de particules est déterminée expérimentalement en pesant le lit, à la fin de l'expérience (après l'avoir séché à l'étuve). Pour finir, il est possible de déduire le rapport entre la masse d'eau sorbée et la masse d'échantillon sec ($v(a_0)$) en divisant la masse d'eau (obtenue par différence entre la masse du lit humide et celle du lit sec) par celle du lit sec :

Tableau 32 : Caractéristiques des milieux granulaires formés. Comparaison entre la masse sorbée au dernier palier d'humidité appliquée à celle donnée par l'isotherme de sorption.

Echantillon	d_{pp} (nm)	σ (nm)	ρ_p (kg.m ⁻³)	H_0 (mm)	ϵ_i	m (g)	$v(a_0)$ (kg.kg ⁻¹)	$v(a_0)$ isotherme (kg.kg ⁻¹)
Zinc-Aluminium	21	5	5720	1,77	0,986	$2,45.10^{-1}$	$0,04 a_0 = 0,85$	$0,045 a_0 = 0,85$
Xe2 PRINTEX	73	18	2270	2,41	0,988	$1,16.10^{-1}$	$6,9.10^{-3} a_0 = 0,82$	$6,5.10^{-3} a_0 = 0,82$
Aerosil 200	19	4	2580	0,92	0,978	$8,83.10^{-2}$	$0,05 a_0 = 0,80$	$0,05 a_0 = 0,80$
Zn IAM	44	18	6630	3,66	0,982	$7,56.10^{-1}$	$9.10^{-3} a_0 = 0,68$	$8.10^{-3} a_0 = 0,68$

Comme nous pouvons le constater, les porosités calculées pour chaque lit sont extrêmement élevées. Or, lorsque cette caractéristique tend vers 1, les modèles de perte de charge décrits précédemment deviennent extrêmement sensibles aux moindres variations de porosité. En effet, une augmentation de 1 % sur la valeur de la porosité (correspondant aux erreurs de mesures) peut diminuer la valeur de perte de charge d'un facteur dix. Pour pallier cet inconvénient, nous avons donc choisi de représenter la perte de charge relative (rapport entre la perte de charge à une activité donnée sur la perte de charge initiale du lit) en fonction de l'activité en eau.

Ces expériences permettent également de valider les résultats des isothermes de sorption de l'eau examinés dans la **Partie A**. En effet, en comparant la valeur de $v(a_0)$ expérimentale donnée par le Tableau 32 à celle fournie par l'isotherme, nous pouvons remarquer qu'elles sont toutes les deux proches pour chaque échantillon. Ainsi, l'équilibre thermodynamique a bien été atteint pour l'expérience de variation de perte de charge.

Les résultats obtenus par les expériences de perte de charge des différents échantillons pour différentes humidités ont été comparés aux données modélisées. A l'instar du modèle

d'adsorption-condensation, trois valeurs de diamètres de particules primaires (d_{pp}) ont été sélectionnées pour tester la sensibilité des modèles (correspondant au diamètre médian $\pm$ l'écart type).

a. Zinc-Aluminium

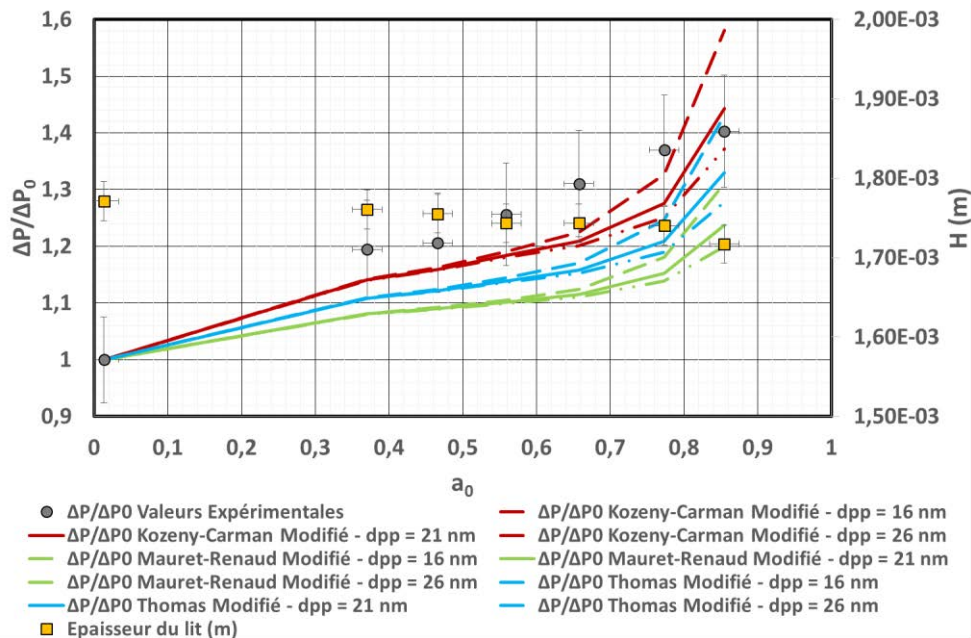


Figure 91 : Perte de charge relative et épaisseur du milieu poreux en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon de zinc-aluminium. Comparaison entre les données expérimentales et théoriques pour trois diamètres de particules primaires.

La Figure 91 représente la perte de charge relative et l'épaisseur du lit en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon de zinc-aluminium à 20°C. La perte de charge augmente et l'épaisseur du lit de particules diminue à mesure que l'activité augmente. La perte de charge augmente au maximum de 40 % comparativement à la perte de charge initiale pour une activité de l'ordre de 0,85.

Le modèle le plus proche de la réalité semble être celui de Kozeny-Carman. L'équation de Mauret-Renaud, quant à elle, sous-estime significativement la perte de charge expérimentale. Pour une activité proche de 0,85, tous les modèles prévoient une augmentation rapide de la perte de charge du milieu. Cette tendance est due au phénomène de condensation capillaire qui devient prépondérant.

Par ailleurs, plus le diamètre des particules primaires décroît, plus la perte de charge augmente. Cela s'explique par l'augmentation de la surface spécifique des particules, qui va entraîner un accroissement de la masse d'eau sorbée et ainsi, une diminution plus rapide de la porosité.

b. Xe2 PRINTEX

L'augmentation relative de perte de charge est très faible (voir négligeable) pour l'échantillon de Xe2 PRINTEX. Cependant, l'affinité de cet échantillon avec l'eau est très faible (*cf.* isothermes de sorption) et permet d'expliquer ces variations (6 % d'augmentation pour 82 % d'humidité relative). Nous observons également, que pour les hautes activités, la prédominance du phénomène de condensation provoque une augmentation plus rapide de la perte de charge pour les trois modèles.

Les trois équations modifiées modélisent plutôt bien les données expérimentales. Néanmoins, la relation de Mauret-Renaud sous-estime là encore les données expérimentales.

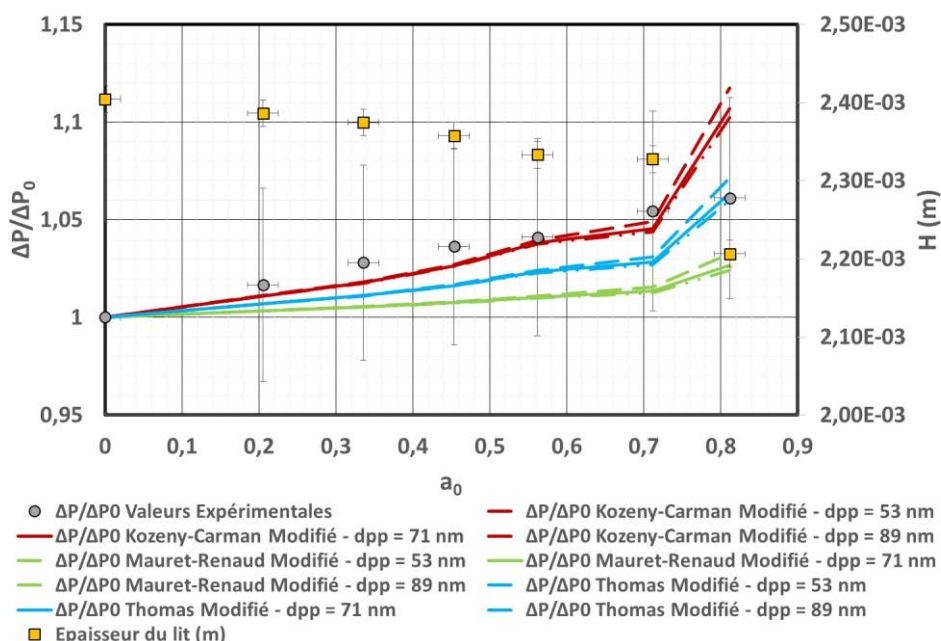


Figure 92 : Perte de charge relative et épaisseur du milieu poreux en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon de Xe2 PRINTEX. Comparaison entre les données expérimentales et théoriques pour trois diamètres de particules primaires.

c. Aerosil 200 DEGUSSA

La Figure 93 nous indique que l'accroissement de la perte de charge de l'Aerosil 200 devient important pour une humidité proche de 50 %. Il est possible d'expliquer cela en analysant l'isotherme de sorption obtenue pour cet échantillon. En effet, nous avons montré, dans la partie précédente, que cet échantillon présentait une forte quantité d'eau condensée et une partie adsorption presque négligeable. Ces observations permettent donc d'expliquer ces tendances.

Les trois modèles sont assez proches de la réalité, et ce, pour tous les diamètres de particules primaires considérés. Le modèle de Thomas et celui de Mauret-Renaud s'approche des valeurs réelles alors que la relation de Kozeny-Carman surestime sur quasiment toute la gamme d'activité les valeurs réelles.

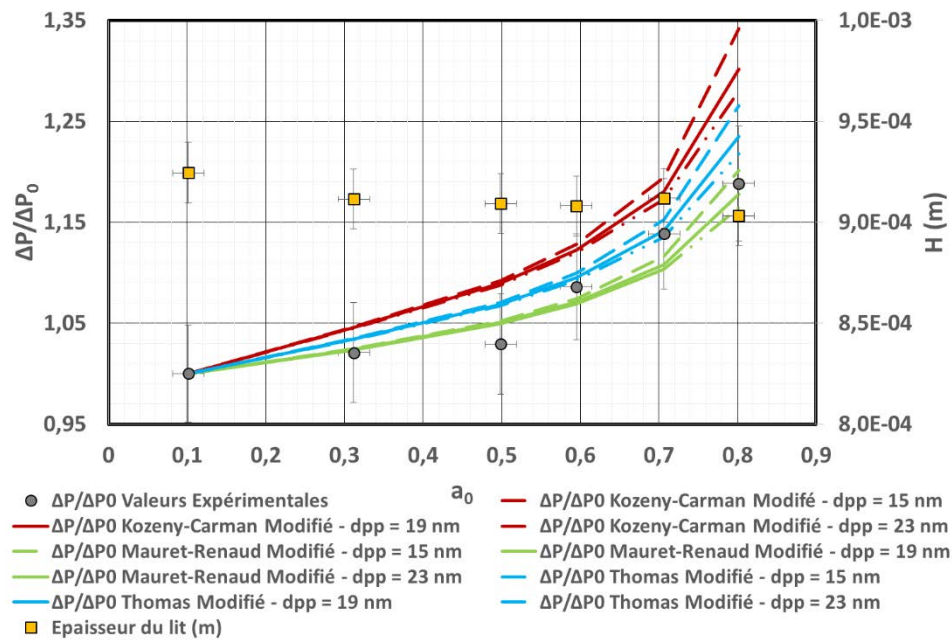


Figure 93 : Perte de charge relative et épaisseur du milieu poreux en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon d'Aerosil 200 DEGUSSA. Comparaison entre les données expérimentales et théoriques pour trois diamètres de particules primaires.

d. Zinc Inframmat Advanced Materials

Comme nous pouvons le constater, l'augmentation de perte de charge pour le Zinc IAM est très faible et les données modélisées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Seule l'équation de Kozeny-Carman semble s'éloigner de la réalité. Le changement du diamètre des particules primaires n'impacte pas significativement la précision des modèles. En effet, si l'on en croit l'isotherme de sorption réalisée, la masse d'eau condensée (qui est proportionnelle au diamètre de la particule) est faible devant celle adsorbée.

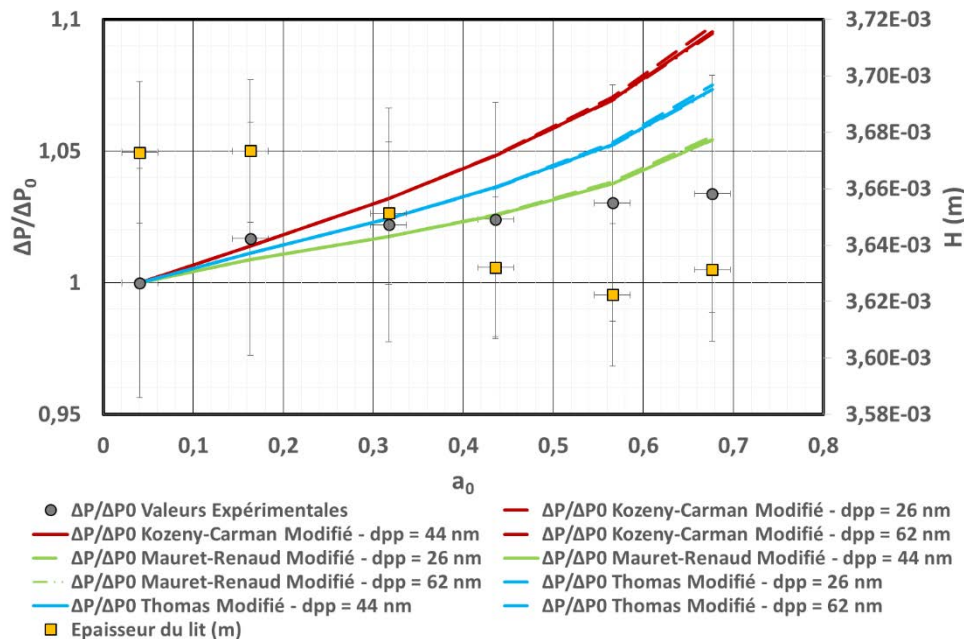


Figure 94 : Perte de charge relative et épaisseur du milieu poreux en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon de Zinc IAM. Comparaison entre les données expérimentales et théoriques pour trois diamètres de particules primaires.

e. Variation de la porosité des échantillons

La Figure 95 représente la porosité en fonction de l'humidité relative (*i.e.* l'activité) appliquée. Les symboles pleins représentent les données calculées à l'aide de l'équation 107. Les croix quant à elles correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement. Pour obtenir ces valeurs, la masse d'eau retenue par chaque échantillon a été relevée une fois l'expérience terminée. Grâce à cela, il a été possible de calculer le volume d'eau piégé par chacun des milieux poreux, pour enfin en déduire leurs porosités finales.

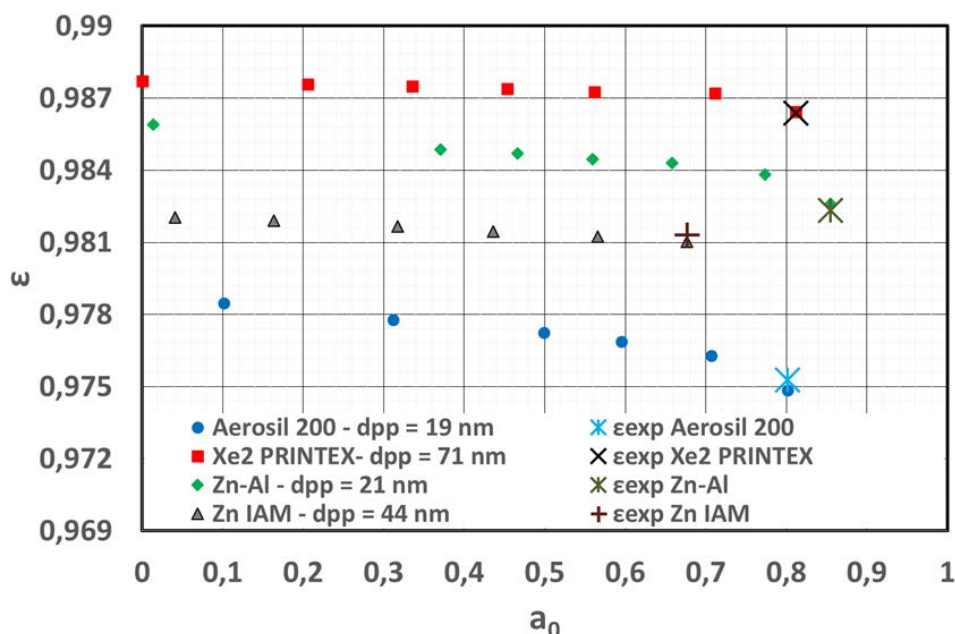


Figure 95 : Porosité en fonction de l'activité en eau pour les échantillons d'Aerosil 200, Xe2 PRINTEX, Zn-Al et Zn IAM. Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Nous pouvons constater que le zinc-aluminium et l'Aerosil 2000 présente la plus forte diminution (respectivement 0,3 et 0,4 % de diminution) contrairement au Xe2 PRINTEX et Zinc IAM (environ 0,1 %). Ainsi ces tendances couplées au faible diamètre des particules primaires pour le zinc-aluminium et l'Aerosil 200 peuvent expliquer la forte augmentation de la perte de charge du milieu.

Nous pouvons également remarquer que les données expérimentales et théoriques sont proches. Cela nous indique donc que pour chaque expérience, l'humidification a duré suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre thermodynamique de sorption.

f. Droite de parité

Afin de quantifier l'écart entre les données expérimentales et théoriques, nous avons choisi d'exposer la perte de charge expérimentale en fonction de la perte de charge théorique pour chaque modèle considéré et chacun des quatre types de particules. Un seul diamètre de particule primaire est pris en compte, le diamètre médian. La droite de parité, ainsi que l'écart de plus ou moins 5 % à cette droite sont également représentés :

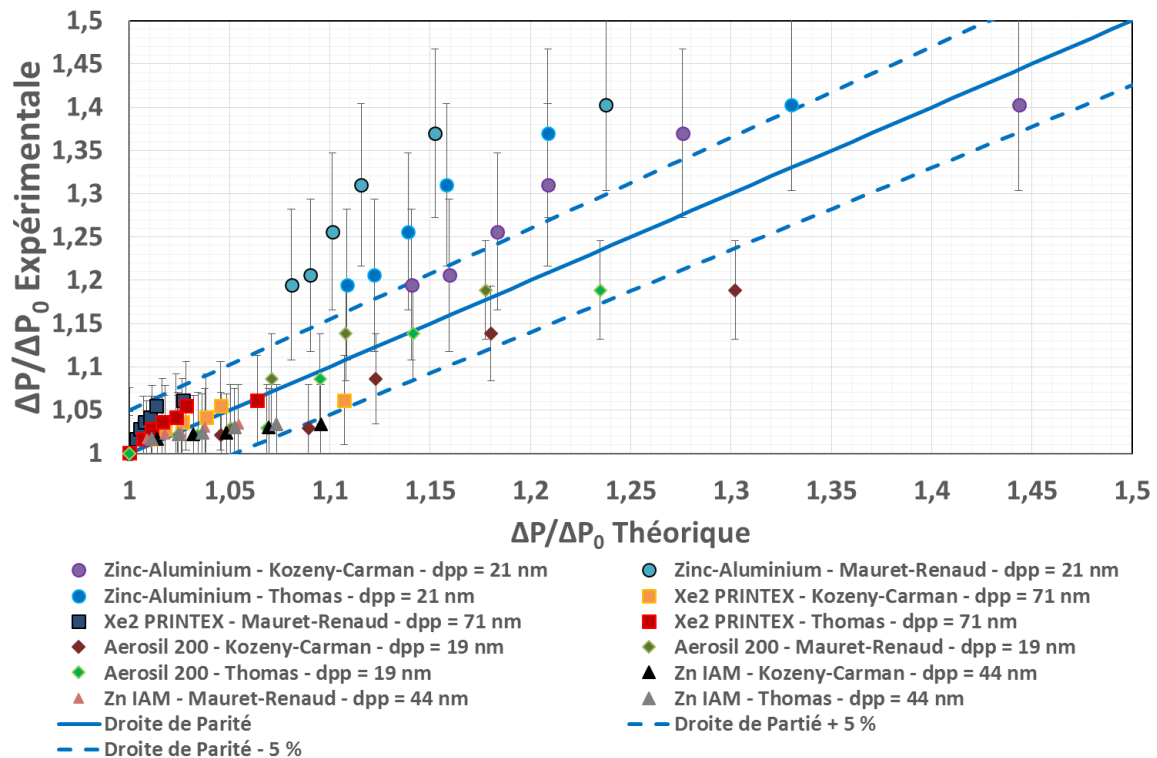


Figure 96 : Perte de charge expérimentale en fonction de la perte de charge théorique (en utilisant le diamètre médian) pour chaque modèle et échantillon.

Les valeurs de perte de charge sont bien représentées pour quasiment tous les échantillons. Néanmoins, pour le zinc-aluminium, le modèle de Mauret-Renaud sous-estime clairement les données expérimentales. Il est toutefois important de préciser que l'étendue des barres d'erreurs nous empêche de définir de façon objective le modèle le plus précis. Logiquement, étant donné que le lit est constitué de particules ultrafines, le modèle de Thomas doit être le plus adapté à ce genre de problèmes (cf. I.3.b.).

Concernant le léger écart entre les données expérimentales et modélisées pour le zinc-aluminium, il peut s'expliquer par l'oxydation des particules composant le milieu. En effet, l'isotherme de sorption et les expériences d'influence d'humidité n'étant pas réalisées au même moment, l'état de surface des particules n'est plus le même entre ces deux expériences. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les clichés MET que nous avons obtenu pendant cette étude (correspondant à des échantillons vieillies) à ceux réalisés par l'INRS (échantillon jeune) :

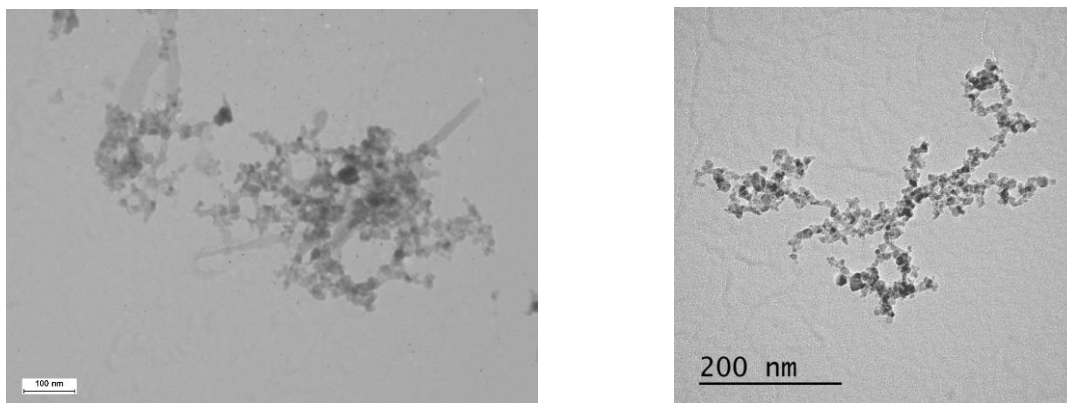


Figure 97 : Cliché MET de particules de Zinc-Aluminium obtenues au cours de cette étude (à gauche – dpp = 21 nm) et à l'INRS (à droite – dpp = 8,6 nm). Influence de l'oxydation sur l'état de surface des particules.

Grâce à l'analyse par ImageJ de la Figure 97, nous pouvons déduire que le diamètre médian des particules primaires n'est pas le même (21 nm dans notre cas contre 8,6 nm pour l'INRS). Ensuite, concernant l'échantillon utilisé dans cette étude, nous pouvons remarquer la présence de « bâtonnets » contrairement à l'autre image. Si leur présence est avérée, il semblerait logique qu'ils puissent modifier la surface et la forme des points de contact, et donc, la quantité d'eau sorbée. Enfin, de tels changements entraîneraient indubitablement des erreurs dans la modélisation de la perte de charge du milieu sous humidité.

4. Influence de l'épaisseur du milieu

Afin de quantifier l'importance de la détermination de l'épaisseur dans la modélisation des phénomènes, nous avons choisi de ne pas introduire les variations de hauteur mesurées dans les trois lois sélectionnés. De ce fait, l'épaisseur du milieu sera la même pour chaque palier humidité appliqué. L'échantillon de Xe2 PRINTEX et celui d'Aerosil 200 ont été sélectionnés pour ce test. En effet, si l'on en juge aux changements d'épaisseur, ces échantillons présentent respectivement la plus forte et la plus faible variation.

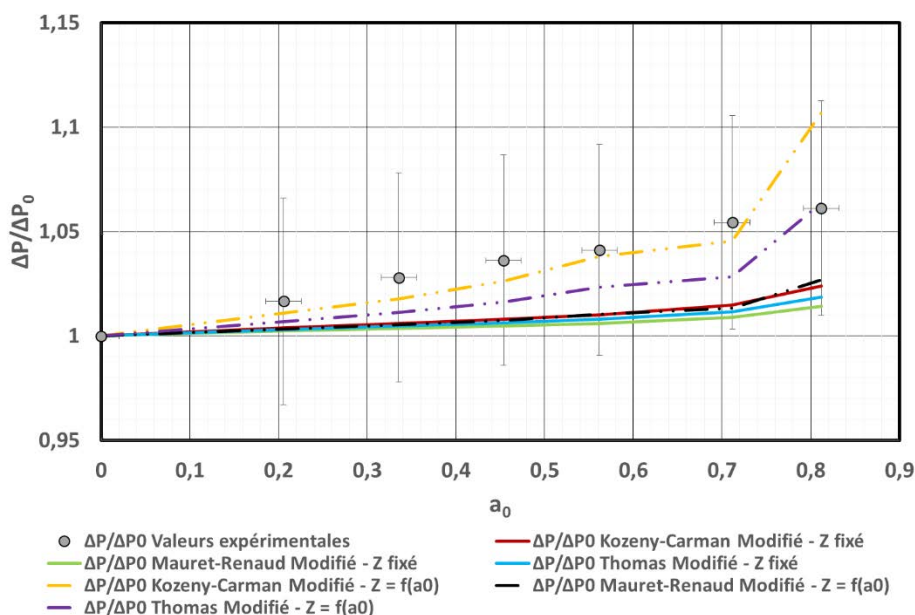


Figure 98 : Perte de charge et épaisseur en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon de Xe2 PRINTEX à 20 °C. Influence de l'épaisseur du milieu poreux sur les données modélisées.

La Figure 98 représente la variation de perte de charge en négligeant les changements d'épaisseur du milieu. L'échantillon de Xe2 PRINTEX semble fortement impacté par ces modifications. A titre indicatif, le modèle de Kozeny-Carman passe d'une perte de charge relative de 1,10 à 1,03.

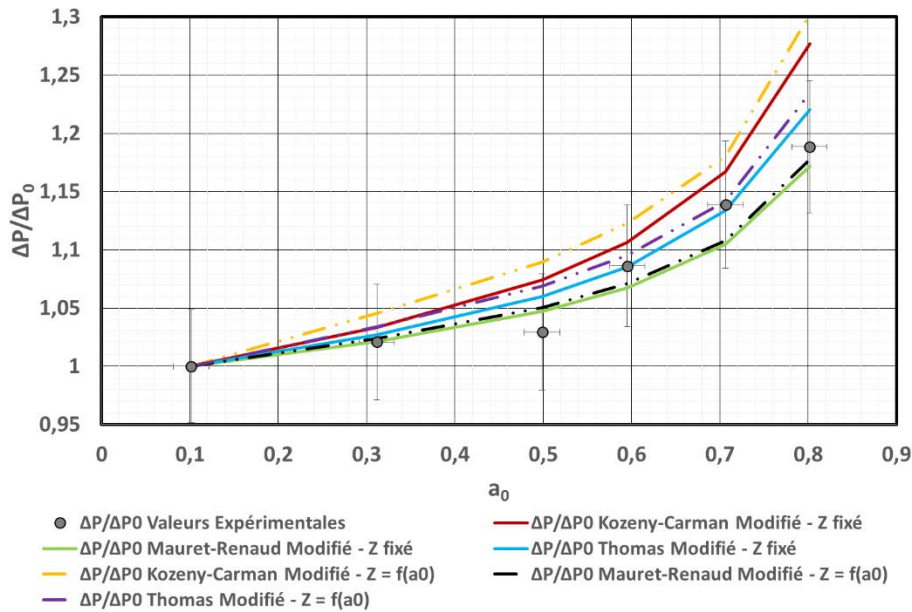


Figure 99 : Perte de charge et épaisseur en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon d'Aerosil 200 à 20 °C. Influence de l'épaisseur du milieu poreux sur les données modélisées.

Comme attendu, les données modélisées pour l'échantillon d'Aerosil 200 ne sont quasiment pas altérées (diminution de 2 % de la perte de charge par rapport à la Figure 93). Cependant, si l'on en croit les variations d'épaisseur de la Figure 99, la variation de hauteur du milieu est approximativement la même pour les deux échantillons.

L'explication vient donc de la porosité initiale du milieu formé. En effet, le Xe2 PRINTEX possède une porosité initiale de 98,8 % contre 97,8 % pour l'Aerosil 200. Cependant, les modèles de perte de charge sont beaucoup plus impactés par les changements de porosité lorsque celle-ci est élevée. Cela nous permet d'affirmer qu'il est possible de négliger la variation d'épaisseur uniquement si la porosité du milieu formé n'est pas trop importante (inférieure à 98 % selon nos données expérimentales).

5. Modification de la surface spécifique

Dans ce paragraphe nous étudierons s'il est approprié de modifier la surface spécifique (volumique) de la particule en prenant en compte la formation de la couche d'eau et des ponts capillaires. Le but de ce test est de vérifier cette hypothèse de considérer l'eau sorbée par l'échantillon comme modifiant la géométrie du collecteur. En effet, lorsque les molécules d'eau sont sorbées par le milieu poreux, la surface spécifique des particules le composant peut être impactée. Ce changement aura, par conséquent, un effet important sur la perte de charge du lit.

En utilisant les hypothèses du modèle AC décrites dans la partie précédente, nous avons réalisé une modélisation tridimensionnelle de deux particules en contact (à l'aide du logiciel Blender®). Dans un premier temps, nous calculerons la modification de surface spécifique en prenant uniquement en compte le phénomène de condensation capillaire (cf. Figure 100), puis en y ajoutant la contribution de l'adsorption multicouche :

a. Surface spécifique avec condensation capillaire

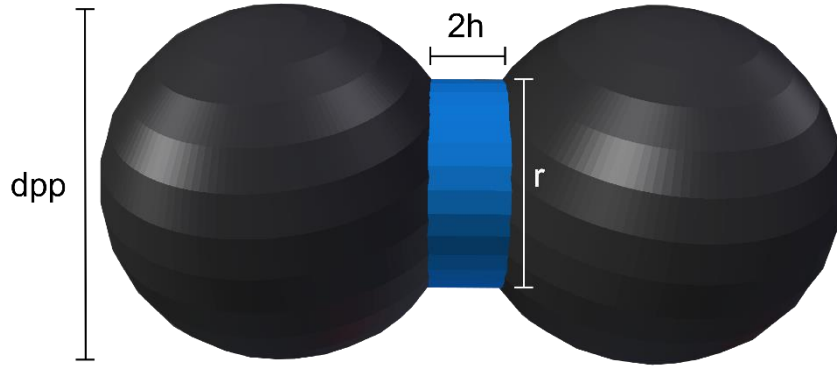


Figure 100 : Schématisation 3D de deux particules en contact et du volume d'eau condensée.

La formule générale de la surface spécifique est la suivante :

$$a_g = \frac{S_{pp}}{V_{pp}} \quad \text{Éq. 108.}$$

Où S_{pp} et V_{pp} sont respectivement la surface et le volume d'une particule primaire. Pour calculer la nouvelle surface spécifique, il faut donc raisonner sur une seule particule et sur le demi-volume d'eau condensée. La surface s'obtient en additionnant l'aire d'une particule et celle du demi-pont capillaire (de hauteur h et de diamètre r) puis en soustrayant la surface de la calotte sphérique (de diamètre r et de hauteur h) :

$$S_{pp} = \pi d_{pp}^2 + 2\pi r \cdot h - \pi d_{pp} \cdot h \quad \text{Éq. 109.}$$

$$S_{pp} = \pi d_{pp}(d_{pp} - h) + 2\pi r \cdot h \quad \text{Éq. 110.}$$

Pour déterminer le volume, il faut soustraire au volume de la particule primaire celui de la calotte sphérique et additionner celui du demi-pont capillaire :

$$V_{pp} = \frac{\pi d_{pp}^3}{6} - \frac{\pi h^2}{3} \left(\frac{3d_{pp} - 2h}{2} \right) + \pi r^2 \cdot h \quad \text{Éq. 111.}$$

$$V_{pp} = \frac{\pi d_{pp}}{2} \left(\frac{d_{pp}^2 - 3h^2}{3} \right) + \pi h \left(\frac{h^2 + 3r^2}{3} \right) \quad \text{Éq. 112.}$$

Finalement la surface spécifique devient :

$$a_g = \frac{6d_{pp}(d_{pp} - h) + 12r \cdot h}{d_{pp}(d_{pp}^2 - 3h^2) + 2h(h^2 + 3r^2)} \quad \text{Éq. 113.}$$

$$\text{avec } r = \sqrt{h(d_{pp} - h)} \quad \text{Éq. 114.}$$

Lorsque h tend vers 0, r tend vers 0 et a_g vers $6/d_{pp}$, ce qui correspond bien à la valeur en air sec de la surface spécifique de particules sphériques.

b. Surface spécifique avec adsorption-condensation

Pour obtenir l'expression de la surface spécifique dépendante des phénomènes d'adsorption-condensation, il faut prendre en compte l'épaisseur des couches adsorbées et

l'incorporer dans les équations développées dans la partie précédente. Pour ce faire, il suffit de remplacer d_{pp} par $d_{pp} + t$ (noté d'_{pp}) et h par $h - t$ (noté h') :

$$a_g = \frac{6d'_{pp}(d'_{pp} - h') + 12r' \cdot h'}{d'_{pp}(d'^2_{pp} - 3h'^2) + 2h'(h'^2 + 3r'^2)} \quad \text{Éq. 115.}$$

$$\text{avec } r' = \sqrt{h'(d'_{pp} - h')} \quad \text{Éq. 116.}$$

c. Comparaison des deux méthodes

Dans ce paragraphe nous allons comparer les deux équations de calcul de la surface spécifique. Nous avons sélectionné l'échantillon de zinc-aluminium (décrit dans la partie A) et comparer les deux équations en fonction de l'activité en eau :

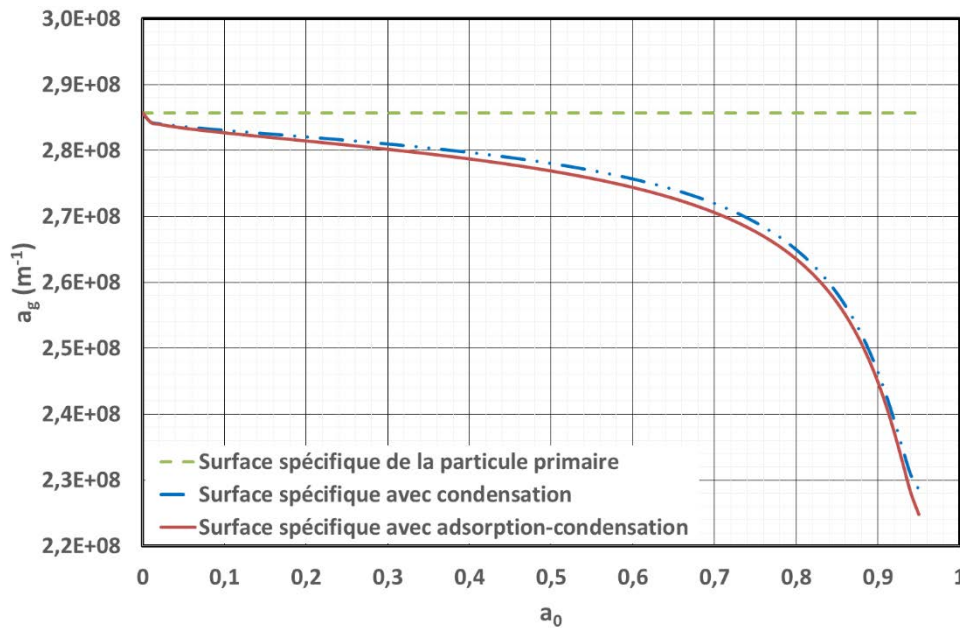


Figure 101 : Surface spécifique d'une particule sphérique en fonction de l'activité en eau. Comparaison entre le phénomène d'adsorption-condensation et celui de condensation.

Comme nous pouvons le constater, la différence entre les deux courbes est négligeable. Cela s'explique par la faible épaisseur de la couche adsorbée ($\approx 4 \text{ \AA}$) qui n'entraîne que peu de variation dans le calcul de la surface et du volume de la particule. Il n'est, par conséquent, pas nécessaire de prendre en compte la partie adsorption dans le calcul de la surface spécifique.

d. Influence du changement de surface spécifique sur l'échantillon d'Aerosil 200

Pour illustrer l'influence des variations de surface spécifique, l'échantillon d'Aerosil 200 a été sélectionné. Ce choix s'explique par la faible dimension des particules primaires et la forte quantité d'eau condensée, qui devrait entraîner le plus de variation sur la surface spécifique :

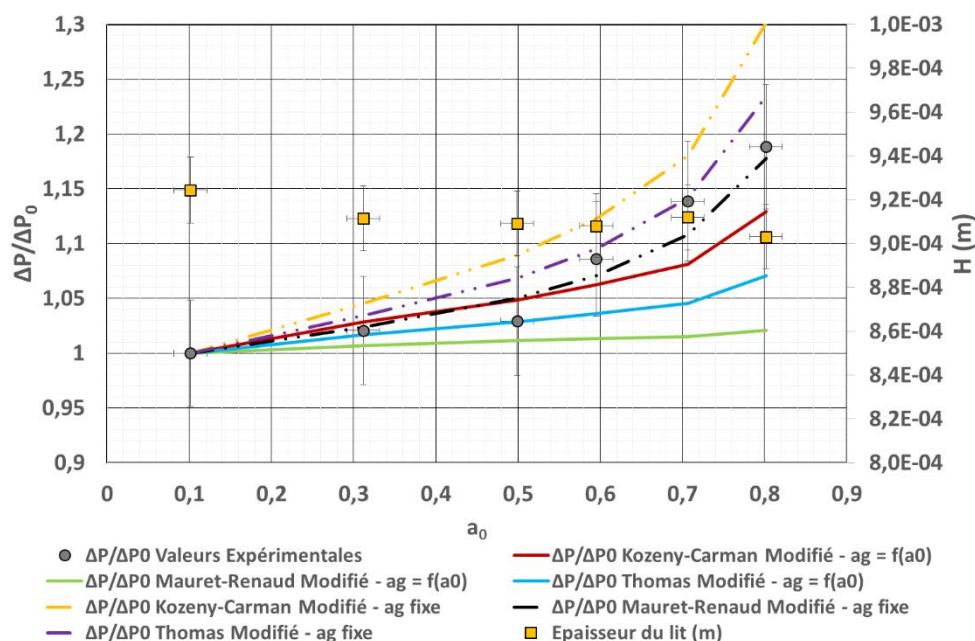


Figure 102 : Perte de charge et épaisseur en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon d'Aerosil 200 DEGUSSA à 20 °C. Influence de la quantité d'eau condensée sur la surface spécifique des particules composant le milieu.

La Figure 102 nous indique que la prise en compte du changement de surface spécifique entraîne une baisse par rapport à la perte de charge précédemment calculée. Ce changement est bien sur intuitif, étant donné qu'il correspond à un accroissement théorique de la taille des collecteurs. Cependant, lorsque cette modification est apportée, les trois modèles sous-estiment nettement la perte de charge réelle. Ces résultats sont retrouvés pour les autres échantillons.

6. Influence du phénomène d'adsorption

Bien que les trois modèles modifiés donnent des résultats plutôt concluants, les valeurs obtenues sont loin d'être prédictives. En effet, outre le besoin de déterminer l'épaisseur du lit avec précision, la quantité d'eau adsorbée dans le milieu est calculée en utilisant les trois constantes GAB. Pour obtenir ces constantes, il est indispensable de réaliser préalablement l'isotherme de sorption de la poudre étudiée. Nous allons donc, dans ce paragraphe, analyser l'importance du phénomène d'adsorption. Pour ce faire, nous allons calculer la quantité d'eau sorbée par le milieu en utilisant uniquement la partie condensation (dépendante de la loi de Kelvin). De ce fait, $v(a_0)_{GAB}$ et t seront fixés à zéro. Nous avons choisi l'échantillon de Zinc-Aluminium et celui d'Aerosil 200 pour ce test. Cette sélection s'explique par l'affinité avec l'eau de ces échantillons. En effet, le zinc-aluminium possède une bonne affinité avec l'eau (masse d'eau adsorbée importante), alors que la majeure partie de l'eau sorbée par l'Aerosil se fait par condensation capillaire.

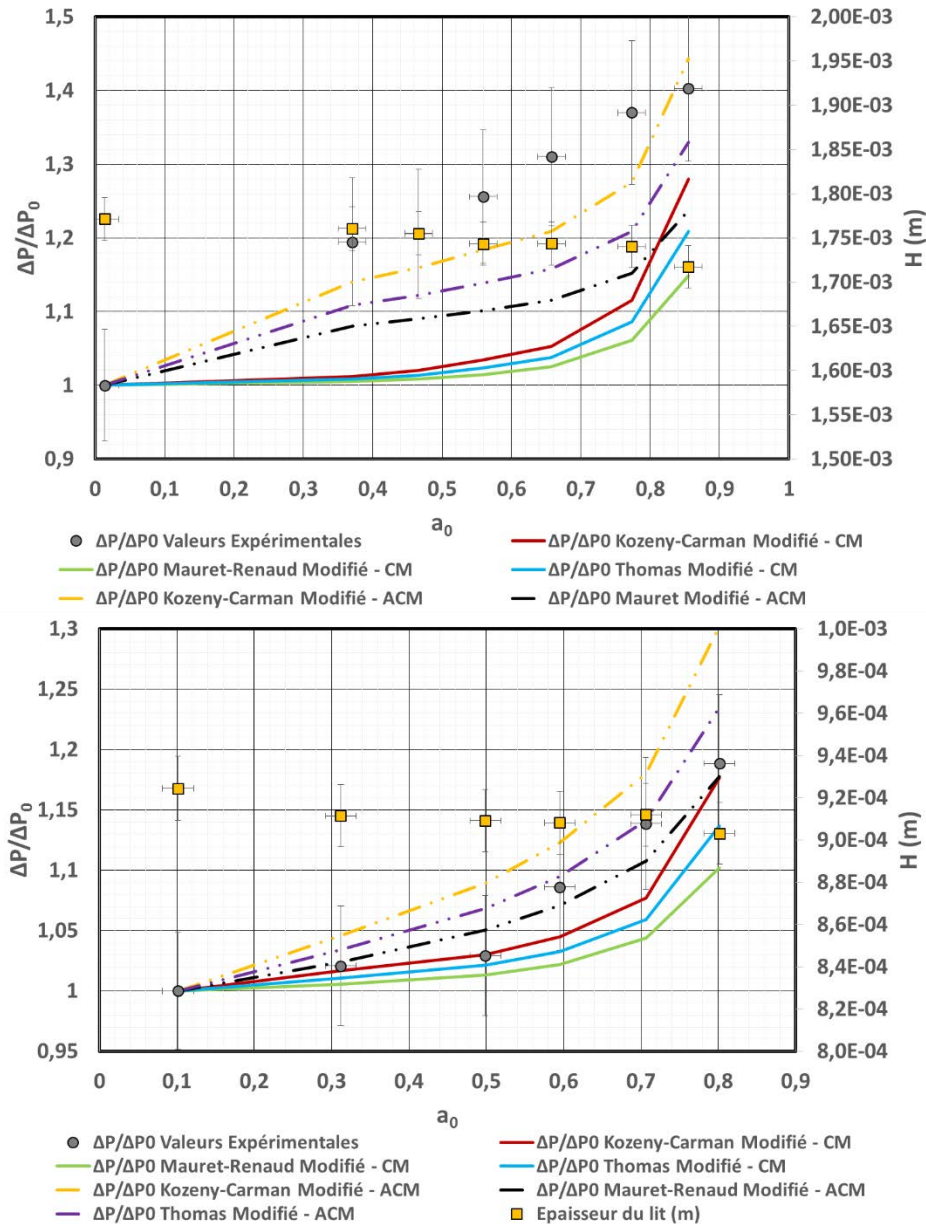


Figure 103 : Perte de charge et épaisseur en fonction de l'activité en eau pour l'échantillon de Zinc-Aluminium (en haut) et d'Aerosil 200 (en bas) à 20 °C. Influence de la condensation (CM) et de l'adsorption-condensation (ACM).

En comparant les deux graphiques précédents, nous observons très peu de changement pour l'Aerosil 200 (par rapport aux valeurs modélisées dans la partie IV.1.c.) alors que les résultats théoriques du zinc-aluminium sont éloignés de la réalité. Nous pouvons donc déduire qu'il est possible d'obtenir un modèle prédictif uniquement lorsque la poudre a une très faible affinité avec l'eau (*i.e* un phénomène d'adsorption négligeable). En effet, si l'affinité de la poudre avec l'eau est faible, la constante v_{mG} de l'équation tend vers zéro et la masse d'eau sorbée peut être uniquement déterminée à l'aide de l'équation de Kelvin.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de variation d'épaisseur et de perte de charge sous environnement humide de quatre milieux nanostructurés : le Zinc-Aluminium, le Zinc Inframat Advanced Materials le Xe2 PRINTEX (carbone amorphe) et l'Aerosil 200 (silice pyrogénée). Pour chacun d'entre eux, les mêmes variations sont retrouvées sous humidité : augmentation de la perte de charge et diminution de l'épaisseur du lit. Le débit de perméation étant plus faible que celui de filtration, il est impossible que ces changements soient dus à une compression du milieu poreux. Il semble donc judicieux de supposer que l'ajout d'eau dans le lit par les phénomènes d'adsorption-condensation diminue la porosité du milieu. Ainsi, pour vérifier si les diminutions de porosité et d'épaisseur sont les seules raisons permettant d'expliquer ces tendances, nous avons proposé par la suite de mettre au point un modèle s'appuyant sur ces hypothèses. Nous avons donc utilisé le modèle AC décrit dans la partie précédente pour calculer le volume d'eau présent dans le milieu en fonction de l'activité en eau de l'air. Puis en connaissant la hauteur du lit (mesuré par trigonométrie laser) et masse de particules, le volume total du milieu ainsi que celui des particules est obtenu. Grâce à cela, une relation liant la porosité du lit à l'activité en eau a été développée. En insérant cette dernière (et les changements d'épaisseur) dans les modèles de perte de charge actuels, il devient possible de calculer de façon semi-théorique les valeurs de perte de charge pour chaque humidité appliquée.

Les modèles de perte de charge modifiés présentent une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, et ce, pour une activité en eau allant de 0 à 0,85 (le reste de la gamme n'a pas pu être étudié pour des raisons de contraintes expérimentales). Parmi les modèles sélectionnés, seul celui de Mauret-Renaud semble sous-estimer légèrement les valeurs réelles. Les modèles de Kozeny-Carman et de Thomas présentent moins de 5 % d'écart entre les valeurs expérimentales et modélisées.

Nous avons réalisé ensuite une étude de sensibilité des modèles de perte de charge modifiés. Les paramètres étudiés sont le diamètre des particules primaires, l'épaisseur, le changement de surface spécifique des particules et pour finir, l'importance du phénomène d'adsorption sur les données modélisées. Le paramètre déterminant est le diamètre des particules primaires. Cette constatation semble évidente, étant donné que le volume d'eau calculé dépend du modèle AC qui est également sensible à cette dimension géométrique. Par ailleurs, il est possible de négliger la variation expérimentale d'épaisseur du milieu uniquement si sa porosité initiale est inférieure à 98% (selon les résultats) et si le changement occasionné par la variation d'épaisseur n'est pas trop important. Pour finir, nous avons mis en évidence qu'il était possible de négliger la partie adsorption du modèle AC, uniquement pour des échantillons de faible affinité avec l'eau. Les variations de perte de charge des poudres présentant une forte affinité (par exemple le zinc-aluminium) ne peuvent être représentées en utilisant cette hypothèse simplificatrice. Ce modèle est seulement utilisable si les hypothèses émises par l'AC modèle sont vérifiées (particules sphériques de même dimension, non-poreuses et tangentes). En effet, si l'on prend l'exemple de particules fusionnées, notre équation aura tendance à surestimer les valeurs de perte de charge mesurées expérimentalement.

Enfin, il est important de préciser que les tendances de perte de charge observées dans le cadre de cette étude ne sont pas retrouvées dans tous les travaux de la littérature. C'est le cas de Joubert (Joubert 2009), chez qui, l'augmentation de l'humidité entraîne une diminution de la perte de charge du milieu poreux. Il est néanmoins difficile de comparer les expériences menées dans des études différentes. En effet, dans notre cas, nous travaillons avec des échantillons nanostructurés soumis à de très faibles humidités absolues ($\approx 12\text{-}14\text{ g d'eau/kg d'air sec}$). Joubert, quant à elle a utilisé des particules d'alumine micrométriques et de fortes

humidités absolues (≈ 600 g d'eau/kg d'air sec). Notons également que la surface du milieu poreux formé par Joubert est également plus importante.

Nous avons toutefois essayé de retrouver les tendances observées par cet auteur. Comme nous avons pu le voir, l'augmentation de l'humidité peut accroître la pression s'exerçant sur le milieu poreux. Il semble donc logique de supposer que cette augmentation soit suffisante pour le fissurer et créer des passages préférentiels.

Pour vérifier cette hypothèse, un gâteau de Zinc-Aluminium d'épaisseur importante (environ 14,5 mm) a été généré. Cela nous permet d'augmenter la masse surfacique de particules déposées et donc la perte de charge générée par le milieu. Ensuite, l'humidité de l'air le parcourant a été augmentée jusqu'à 71 %. La Figure 104 représente la perte de charge relative et l'humidité absolue relevées toutes les 40 sec (les conditions de génération du milieu sont les mêmes que celles présentées précédemment) :

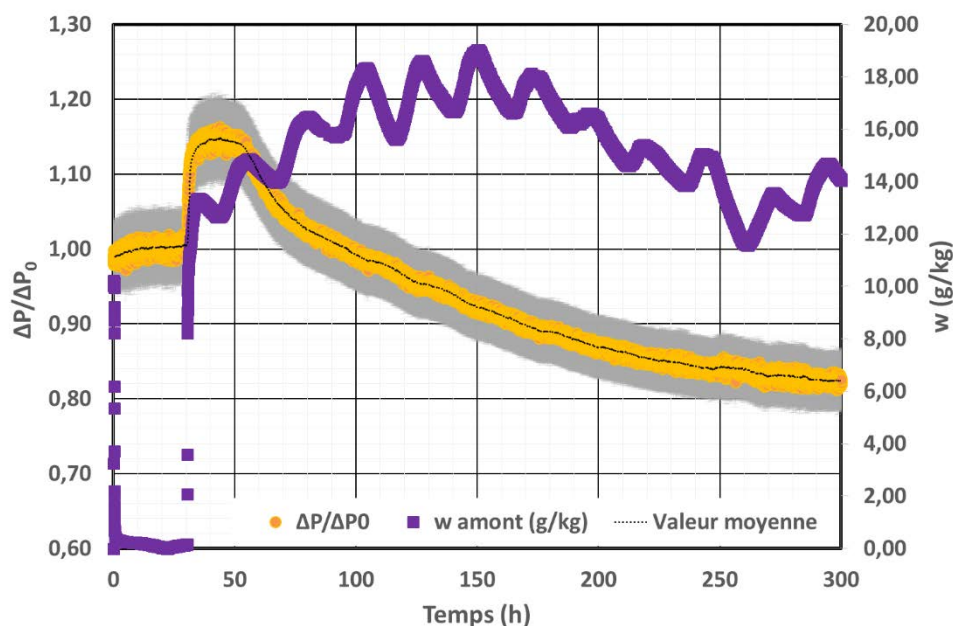


Figure 104 : $\Delta P/\Delta P_0$ en fonction du temps à deux humidités différentes (1 % et 71 %) pour un gâteau de Zinc-Aluminium d'épaisseur approximative 14,5 mm.

L'augmentation de l'humidité de l'air conduit dans un premier temps à une augmentation de près de 20 % de la perte de charge initiale, suivie d'une diminution lente et progressive. L'accroissement de perte de charge dès le changement d'humidité témoigne bien de la sorption de l'eau dans le milieu entraînant une diminution de la porosité. Malgré cela, nous ne retrouvons pas les résultats de la partie B. Il semble alors judicieux de penser que la hauteur du lit de particules généré doit avoir une influence. Cette hypothèse est confirmée par les photographies du lit prises avant et après l'expérience d'humidification (Figure 105) :

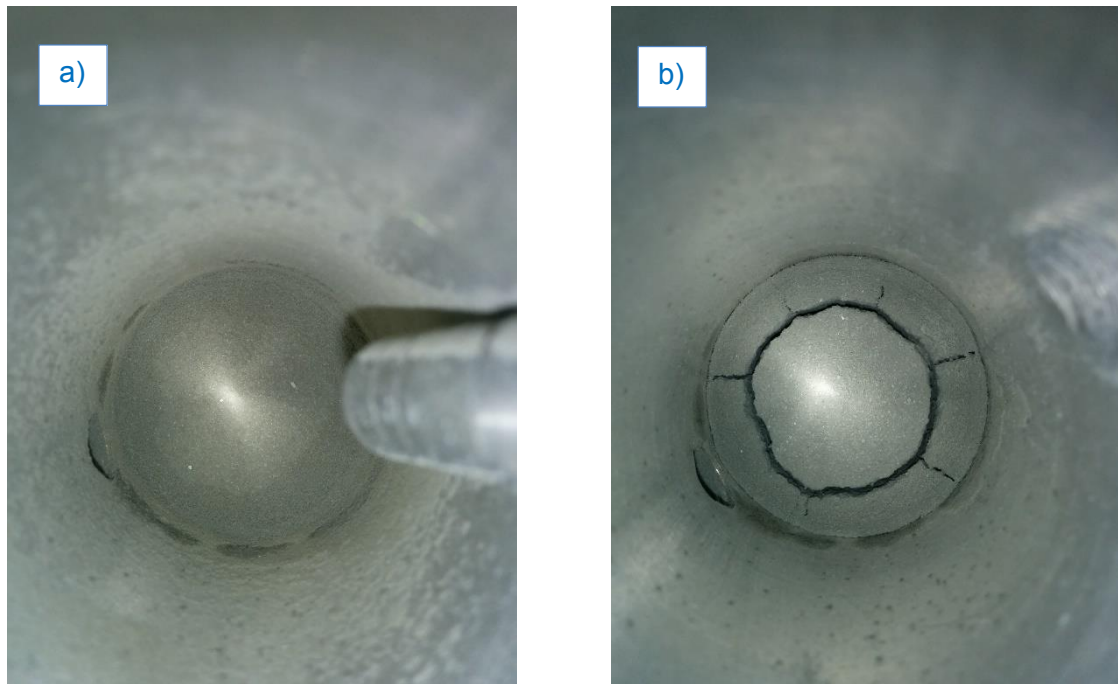


Figure 105 : Photographie du gâteau de Zinc-Aluminium formé à $t = 0$ et $a_0 = 0,01$ (a) et après 300 heures à $a_0 = 0,71$ (b)).

La Figure 105 a) nous indique que la génération du gâteau de particules s'est déroulée dans de bonnes conditions. En revanche, après 300 heures à 71 % d'humidité relative, nous pouvons observer l'apparition de fissures (*i.e.* de passages préférentiels, *cf.* b)) qui expliquent la diminution de perte de charge observée. L'hypothèse la plus plausible est que l'humidification du lit de particules n'est pas homogène. La présence d'un gradient d'humidification doit nécessairement créer des zones où les forces de liaison interparticulaire sont plus faibles. Par conséquent l'augmentation de pression pourrait être suffisante pour rompre ces dernières.

Afin d'évaluer cette hypothèse, nous nous sommes tournés vers la rhéologie, et plus particulièrement vers un nouveau système de caractérisation de milieux granulaires sous vibration développé par Marchal *et al.* (Marchal et al. 2009). A l'aide de ce dispositif, nous allons pouvoir caractériser le changement de viscosité et de forces de liaison sous humidité.

PARTIE C : CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES MILIEUX POREUX SOUS HUMIDITE

L'objectif de cette partie est de retrouver les tendances expérimentales observées dans la partie précédente. Un dispositif d'analyse rhéologique sera employé dans ce but. Ainsi, quelques notions de rhéologie, le matériel et les méthodes employés seront présentés. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus pour les quatre échantillons décrits dans la **Partie A** seront analysés.

I. NOTIONS DE RHEOLOGIE

Dans cette section nous allons introduire succinctement les grandeurs incontournables utilisées en rhéologie. La rhéologie, dont le nom est issu du Grec *rheo*, couler et *logos*, étude, est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Pour caractériser un matériau, il faut établir les relations entre les contraintes imposées et les déformations qui en résultent. Ces relations sont les fonctions matérielles qui sont par exemple, la viscosité, le module élastique et le module visqueux (ces deux derniers ne seront pas abordés au cours de cette étude).

1. Contrainte de cisaillement

La contrainte de cisaillement est la force par unité de surface appliquée de manière parallèle ou tangentielle sur une face d'un matériau. Considérons un fluide confiné entre deux plaques, la première se déplace à une vitesse U_1 et la seconde à une vitesse U_2 . De ce fait, une force de frottement est créée à la surface dS de chaque couche de fluide :

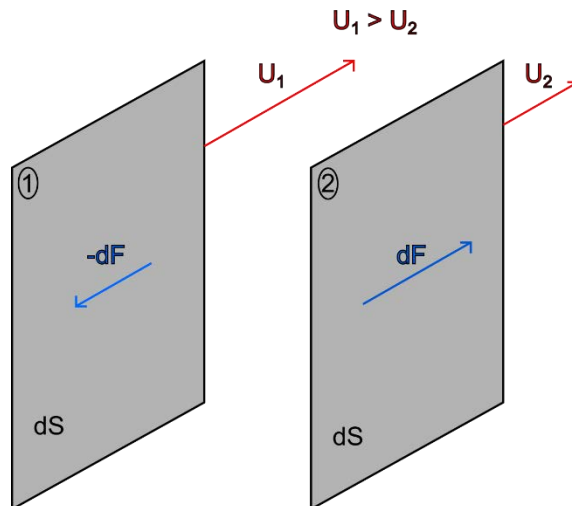


Figure 106 : Schéma d'un fluide confiné entre deux plaques de surface dS .

Étant donné qu' U_1 est supérieure à U_2 de proche en proche à travers le fluide, la plaque n°1 exerce une force dF sur la plaque n°2 qui aura tendance à l'accélérer. Par ailleurs, d'après le principe des actions réciproques (troisième loi de Newton), la plaque n°2 va exercer une force $-dF$ sur la plaque n°1 qui va la freiner. Ces forces générées dépendent de la viscosité du fluide et de la surface considérée. La contrainte de cisaillement est définie de la manière suivante :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad \text{Éq. 117.}$$

La contrainte de cisaillement est donc une grandeur définie en tout point d'un matériau et qui varie en fonction de la surface considérée. Par convention, nous appliquerons la notation τ_{ij} , où i représente la direction de la normale et j , celle de la contrainte à la surface considérée.

2. Mouvement de cisaillement

De l'application d'une contrainte tangentielle résulte un mouvement de cisaillement. Il est mis en œuvre dans chaque expérience de rhéologie pour caractériser le comportement de la matière. L'exemple le plus couramment rencontré concerne le mouvement d'un échantillon entre deux plaques planes de surface A (Bird et al. 2007). Imaginons que le système est initialement au repos. A $t = 0$, la plaque supérieure se déplace dans la direction des x à vitesse constante U_0 . A mesure que le temps s'écoule, l'échantillon acquiert de la quantité de mouvement qui diffuse de proche en proche vers la plaque inférieure. Finalement un profil permanent de vitesse s'établit (Figure 107) à condition d'appliquer une force constante F pour maintenir la plaque supérieure en mouvement. Les particules de fluide situées à $y = H$ sont animées de la même vitesse que la plaque supérieure (U_0), alors que celles au contact de la plaque inférieure ont une vitesse nulle.

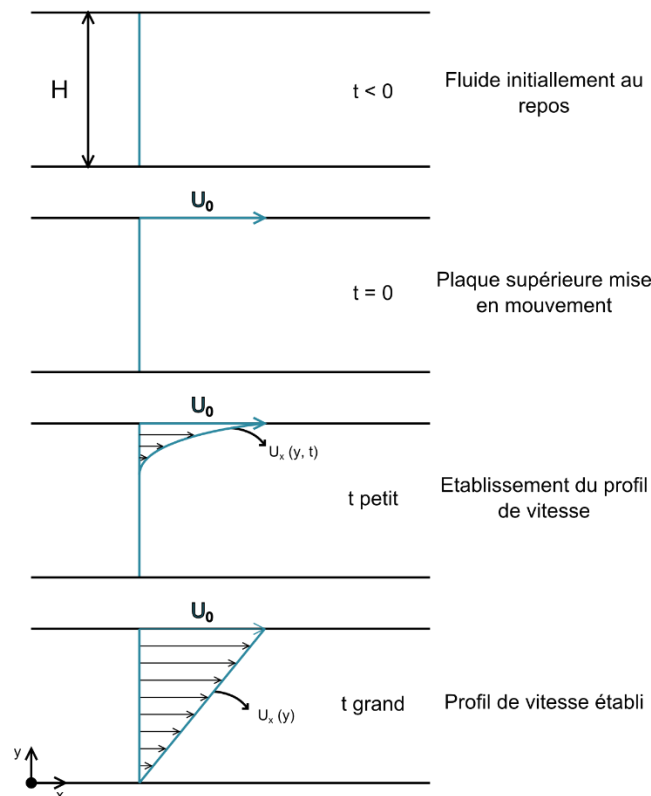


Figure 107 : Schématisation du mouvement de cisaillement. Etablissement du profil de vitesse (Bird et al. 2007).

Le taux de cisaillement, également appelée gradient de vitesse, décrit la variation spatiale de la vitesse au sein d'un écoulement cisailé et s'exprime en s^{-1} . La Figure 107 nous permet de tirer deux observations :

- Plus l'entrefer (H) diminue, plus le gradient de vitesse augmente.
- Le gradient de vitesse est proportionnel à la vitesse de déplacement de la plaque.

3. Mesure de la viscosité

Par définition, la viscosité de cisaillement correspond au rapport entre la contrainte de cisaillement (τ) et le taux de cisaillement (noté $\dot{\gamma}$) :

$$\mu(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_{yx}} \quad \text{Éq. 118.}$$

Si la viscosité est proportionnelle à la déformation appliquée, l'équation précédente peut-être réécrite :

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dU_x}{dy} = \mu \cdot \dot{\gamma}_{yx} \quad \text{Avec } \mu \text{ constante} \quad \text{Éq. 119.}$$

Cette équation est connue comme étant la « loi de Newton ». Tous les fluides qui suivent cette loi sont appelés newtoniens. Une bonne partie des gaz et des liquides simples sont également décrits par cette équation (l'air, l'eau, l'huile, etc...).

Ce paragraphe a permis de décrire les principales grandeurs utilisées en rhéologie. Nous allons maintenant présenter le dispositif utilisé pour caractériser nos échantillons nanostructurés.

II. MATERIEL & METHODES

1. Introduction

Les milieux granulaires peuvent avoir des propriétés mécaniques diverses et variées. A l'instar des fluides classiques, ils se caractérisent par leur ambivalence solide-liquide en fonction des sollicitations mécaniques appliquées (le sable d'un sablier « coule » comme un liquide du compartiment supérieur pour former un « tas solide » dans le compartiment inférieur) (Marchal et al. 2009).

Ainsi, lorsque nous sommes confrontés à la caractérisation rhéologique de milieux pulvérulents, il est extrêmement compliqué d'obtenir des mesures reproductibles. En effet, les milieux granulaires sont des systèmes intrinsèquement hors équilibre et leurs propriétés dépendent du mode de transport des contraintes (élastique, frictionnel ou collisionnel), qui sont reliées aux caractéristiques géométriques des grains (coordination, densité). Nous pouvons, à titre d'exemple, citer le cas de particules sphériques de diamètre identique déposées dans un récipient suffisamment large pour négliger les effets de parois. Deux fractions volumiques méritent d'être étudiées. En dessous de la fraction volumique minimale (correspondant à un empilement le plus lâche possible et mécaniquement stable, $\Phi_{rlp} \approx 0,56$), le système correspond à une suspension de sphères partiellement non-connectées entre elles. De ce fait, le transfert de quantité de mouvement se fait de façon collisionnel et par contact. A l'inverse, pour la fraction volumique maximale ($\Phi_{rcp} \approx 0,64$) le transfert des contraintes se fait au niveau des points de contact.

Il en résulte donc une grande variabilité des mesures due à la multiplicité des configurations géométriques différentes. Dans ce cas, le conditionnement de la poudre dans l'appareil de mesure joue un rôle prépondérant. Ainsi, pour déterminer de façon représentative les caractéristiques physiques d'une poudre, il faut réaliser des moyennes sur toutes les configurations possibles (pour des conditions extérieures données). Dans les milieux moléculaires, ce problème n'a pas lieu d'être, étant donné que toutes ces configurations sont explorées durant la mesure par le mouvement Brownien (d'origine thermique). Il suffit donc de moyenner des mesures sur un temps suffisamment long (principe ergodique).

Malheureusement, les milieux granulaires sont des systèmes macroscopiques athermiques (insensible au mouvement Brownien). De ce fait, si un empilement possède un arrangement spatial donné, il le conservera à moins qu'il ne soit reconditionné.

Ainsi, pour pouvoir étudier le comportement rhéologique des échantillons présentés dans cette étude nous avons remplacé l'énergie thermique par une énergie mécanique. Pour ce faire, nous avons repris le principe de rhéomètre à poudre initialement introduit par Marchal (Marchal 2013) que nous avons ensuite modifié pour étudier la viscosité d'échantillon humide. Par ailleurs, il est important de préciser qu'aucun test n'a été mené sur des échantillons humides par rhéologie vibrée dans la littérature.

2. Description générale du rhéomètre à poudre

Cet appareil de mesure est composé d'un rhéomètre classique à contrainte imposée (modèle AR2000, TA Instruments®) (1) équipé d'un excitateur de vibration (modèle 4810, Bruël & Kjær®) (2). Ce dernier est connecté à un amplificateur (6) et contrôlé par un accéléromètre (7) lui-même relié à un amplificateur de mesure (8) et à un générateur de fonction (5). Le générateur de fonction impose l'amplitude et la fréquence des vibrations.

La cellule de caractérisation est constituée d'un mobile de mesure de type scissomètre (2) composé de quatre pales (de rayon, $R_{scy} = 10$ mm et de hauteur 30 mm) et d'une cuve cylindrique munie de chicanes (rayon de la cuve, $R_{cuv} = 25$ mm ; largeur des chicanes $L_{chic} =$

5 mm) (3). Le scissomètre est placé à 10 mm du fond de la cuve. L'ensemble cuve/échantillon/scissomètre est analogue à une cellule de type Couette d'entrefer 10 mm ($= R_{\text{cuv}} - L_{\text{chic}} - R_{\text{scy}}$). Le cylindre intérieur est formé par le volume d'échantillon piégé entre les pales du scissomètre et le cylindre extérieur par le volume d'échantillon emprisonné entre les chicanes (Hanotin 2014; P. Marchal, Smirani, et Choplin 2009).

De ce fait, le cisaillement sera uniquement appliqué au volume d'échantillon confiné entre ces deux cylindres. Cette technique de mesure permet de limiter les problèmes de glissement entre les surfaces de la cellule et du scissomètre et celles de l'échantillon.

Le cylindre intérieur est mis en mouvement sous l'action d'un couple constant générant une vitesse angulaire mesurée par l'appareil. La contrainte et le taux de cisaillement sont proportionnels au couple et à la vitesse angulaire par deux constantes d'étalonnage. Le lecteur intéressé par la détermination de ces constantes ainsi que la démonstration de la nature Brownienne des vibrations est invité à se reporter aux travaux de Marchal (Marchal 2013).

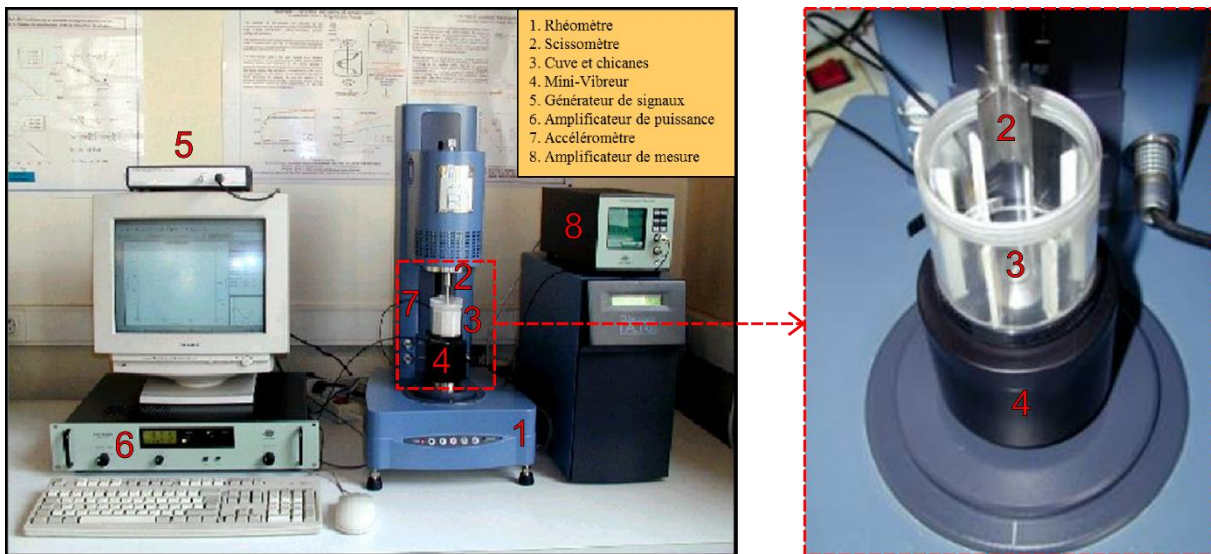


Figure 108 : Photographie du rhéomètre à poudre (à gauche) et zoom sur la cellule vibrante (à droite).

3. Montage réalisé

a. Modification de la cellule de mesure

Le but de cette étude est de caractériser la viscosité de milieux granulaires humides, cependant, la cellule de mesure permet uniquement de travailler en air sec. Il a donc fallu modifier le montage précédemment décrit. De ce fait, une nouvelle cellule a été développée, mais son principe de base n'a pas été altéré. Le fond de la cuve cylindrique a été remplacé par un fritté métallique et une double enveloppe a été incorporée à sa base (cf. Figure 109). Une prise mâle est fixée sur la double enveloppe pour pouvoir la relier à un flux d'air humide. Par conséquent, l'air humide pénétrera dans la double enveloppe, traversera ensuite le fritté métallique et humidifiera la poudre. Il est important de préciser que pendant toute cette opération, le rhéomètre n'enregistre pas de données. En d'autres termes, lors de cette étude nous n'avons pas étudié la variation temporelle de viscosité pour une poudre traversée par un flux humide.

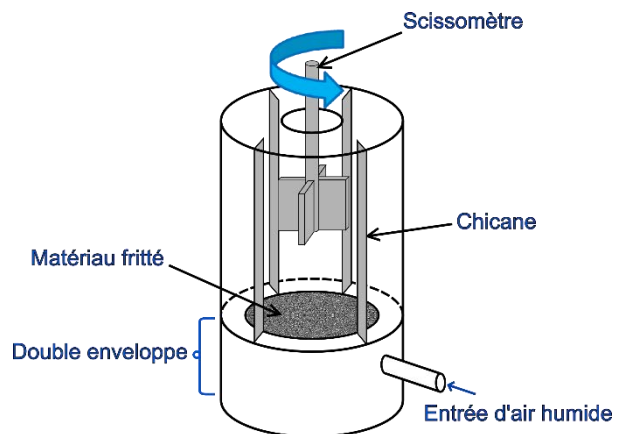


Figure 109 : Photographie et schéma de la cellule de mesure modifiée.

b. Humidification de la poudre

Le flux d'air humide est généré à l'aide d'un bulleur rempli d'eau distillée et de deux débitmètres, un « voie sèche » et l'autre « voie humide ». Ce dispositif ayant été décrit dans la partie B, nous ne reviendrons pas sur son principe de fonctionnement. La Figure 110 présente le montage final obtenu après ces modifications :

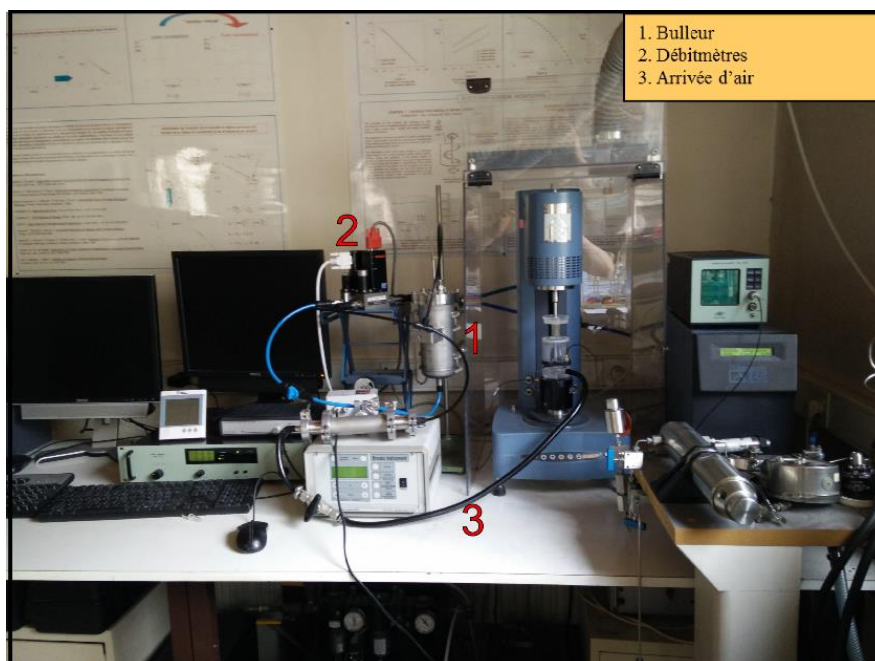


Figure 110 : Photographie du rhéomètre à poudre avec le dispositif d'humidification.

4. Protocole opératoire

Le protocole suivi au cours de ces travaux est décrit par le logigramme de la Figure 111 :

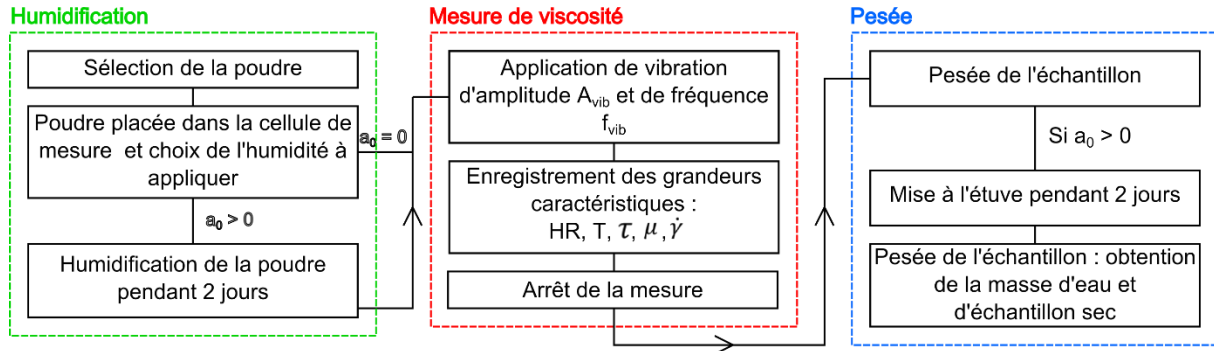


Figure 111 : Protocole expérimentale utilisé pour les expériences de rhéologie.

Tout d'abord, la poudre à étudier est étuvée pendant deux jours. Ensuite, elle est déposée dans la cellule de mesure. A ce moment précis, nous pouvons choisir d'humidifier ou non la poudre, si tel est le cas, de l'air humide (à environ 90 % à 21 °C) est envoyé dans la double enveloppe pendant deux jours.

Une fois l'humidification terminée, l'échantillon est mis en vibration (à une amplitude $A_{vib} = 150 \mu m$ et à une fréquence de vibration sinusoïdale $f_{vib} = 50 \text{ Hz}$). Après cela, différents taux de cisaillement sont imposés au milieu granulaire (allant de 1.10^{-5} s^{-1} à 50 s^{-1} au maximum) (Hanotin 2014), la contrainte de cisaillement, la viscosité, l'humidité et la température sont enregistrées en continu.

Une fois le taux de cisaillement maximum atteint, l'expérience est stoppée. L'échantillon est sorti de la cellule de mesure, puis pesé. Si la poudre a été humidifiée, elle est repesée après avoir séjourné deux autres jours à l'étuve. De ce fait, il est possible d'obtenir la masse d'eau sorbée pour pouvoir la comparer aux données des isothermes de sorption. Cette dernière étape a pour but de vérifier que la poudre placée dans le rhéomètre a bien atteint l'équilibre thermodynamique de sorption.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons placé chacune des poudres dans le rhéomètre, appliqué un taux de cisaillement et relevé la viscosité et la contrainte de cisaillement correspondantes. Deux valeurs d'humidité sont considérées pour chaque échantillon, l'une proche de 0 % et l'autre aux alentours de 90 % (à 21 °C). Chaque échantillon est soumis à une vibration sinusoïdale de fréquence 50 Hz et d'amplitude 150 μm . Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 113 (La Figure 112 est donnée ici à titre indicatif) :

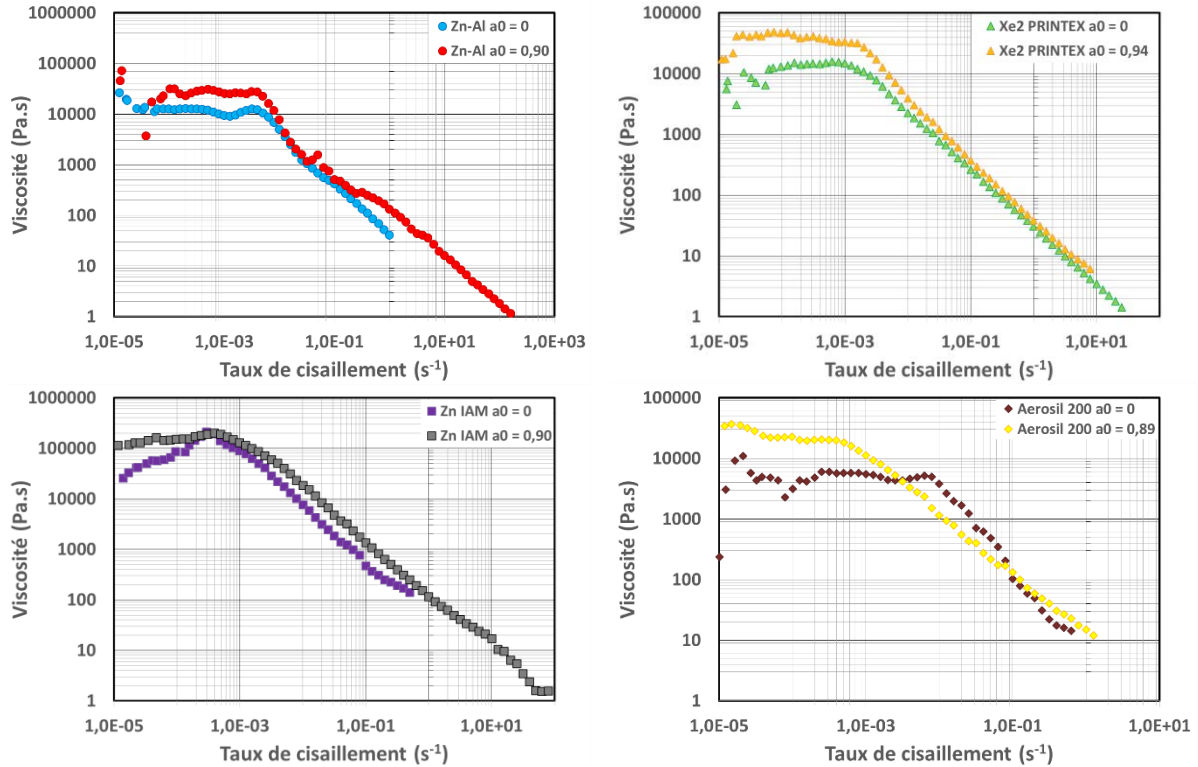


Figure 112 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons de Zinc-Aluminium, de Xe2 PRINTEX, de Zinc IAM et d'Aerosil 200.

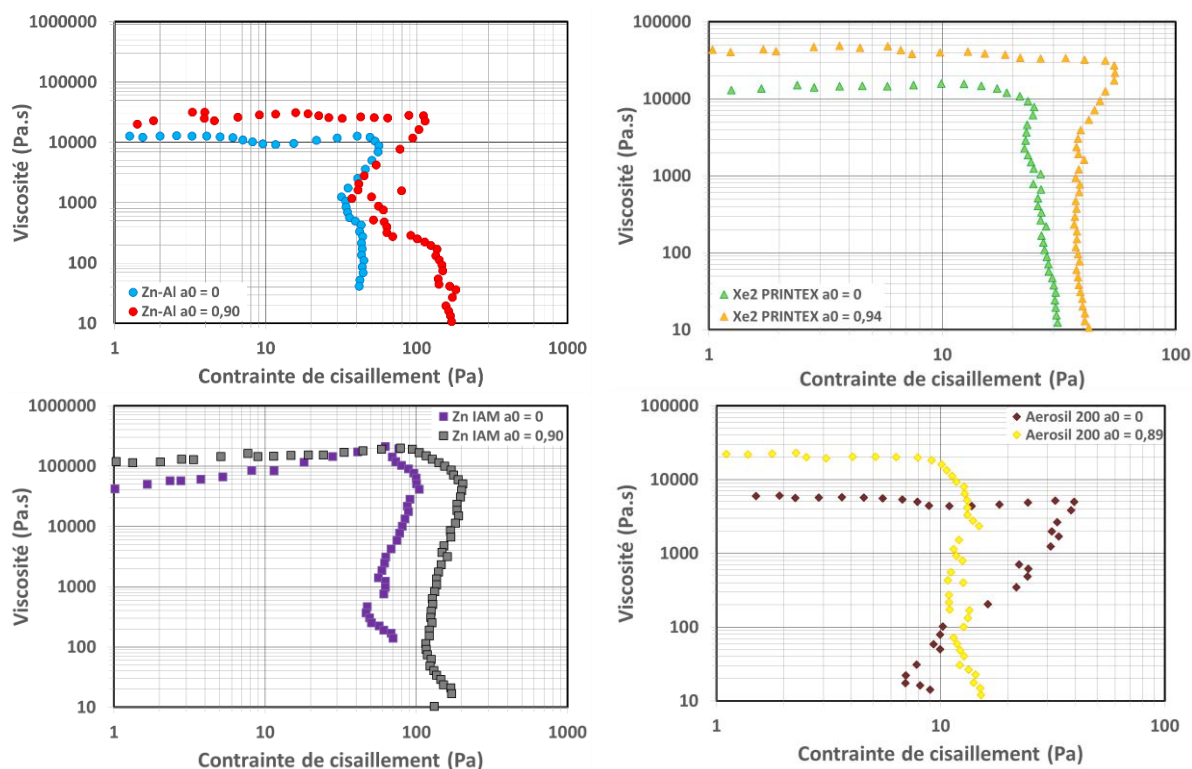


Figure 113 : Viscosité dynamique en fonction de la contrainte appliquée pour les échantillons de Zinc-Aluminium, de Xe2 PRINTEX, de Zinc IAM et d'Aerosil 200.

Tout d'abord, la Figure 113 montre que les milieux granulaires testés se comportent comme des fluides condensés Newtonien. En effet, jusqu'à une certaine valeur de contrainte de cisaillement (ou de taux de cisaillement), la viscosité est indépendante de la contrainte de cisaillement appliquée. Ce constat est en accord avec les travaux de Madariaga (Madariaga et al. 2009) qui parlent de viscosité Newtonienne (notée μ_0). Dans cette zone, les particules sont déplacées les unes par rapport aux autres sous l'effet du mouvement brownien induit par les vibrations mécaniques. La contrainte et le taux de cisaillement appliqués ne sont pas suffisants pour perturber la dynamique propre du système.

Ensuite, pour une contrainte critique de cisaillement, la viscosité chute rapidement, nous parlons alors de contrainte frictionnelle (σ_c). Elle correspond à la contrainte à appliquer pour déplacer les particules (*i.e.* rompre le réseau de contact) sous l'effet du cisaillement plus rapidement que ne le fait l'agitation brownienne. Etant donné que la contrainte est proportionnelle à la force, il est possible d'assimiler cette grandeur à une force de liaison interparticulaire. Cependant, il est impossible de dire si c'est la force nécessaire pour séparer deux particules, ou deux agglomérats.

Nous avons regroupé dans le Tableau 33 les valeurs des viscosités newtoniennes, de contraintes frictionnelles, de masses d'échantillon introduit et la comparaison entre les

quantités d'eau sorbée par la poudre et celles calculées par le modèle AC pour différentes valeurs d'activité en eau.

Tableau 33 : Activité appliquée, viscosité Newtonienne, contrainte frictionnelle, masse d'échantillons introduits et quantité d'eau sorbée pour les échantillons de Zinc-Aluminium, Xe2 PRINTEX, Zinc IAM et Aerosil 200.

Echantillon	a_0	μ_0 (Pa.s)	σ_c (Pa)	m_{sec} (g)	$v(a_0)$ mesuré (g/g)	$v(a_0)_{\text{ACM}}$ (g/g)
Zn-Al	≈ 0	12800	43,8	4,97		0
	0,90	26000	≈ 100	8,04	0,083	0,085
Xe2 PRINTEX	≈ 0	14460	26,5	5,19		0
	0,94	38520	40,5	6,96	0,022	0,021
Zn IAM	≈ 0	≈ 84870	74,4	51,68		0
	0,90	146300	145,9	51,62	0,027	0,032
Aerosil 200	≈ 0	4980	$\approx 16,3$	1,89		0
	0,89	14490	12,2	1,87	0,171	0,171

Comme nous pouvons le constater, la viscosité newtonienne et la contrainte frictionnelle sont plus importantes pour des poudres humidifiées. Nous pouvons également noter que les quantités d'eau sorbées sont conformes aux valeurs calculées par le modèle AC. Les poudres analysées ont donc bien atteint l'équilibre thermodynamique de sorption.

Toutes les expériences réalisées conduisent aux mêmes conclusions, à savoir que lorsque l'humidité de l'air augmente, la poudre devient plus cohésive. Ce changement de structure se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu granulaire.

Deux échantillons méritent une attention particulière. Tout d'abord, la contrainte frictionnelle de l'Aerosil sec varie sur une large gamme, comprise entre 10 et 40 Pa. Ce constat peut s'expliquer par la nature pulvérulente de la poudre qui est mise en suspension à fort taux de cisaillement. En revanche, à 90 % d'humidité, la contrainte semble être parfaitement définie (12,2 Pa). Nous pouvons expliquer ce changement par l'humidification de la poudre qui la rend plus cohésive et donc plus résistante aux sollicitations mécaniques.

Pour le Zinc-Aluminium, la contrainte frictionnelle de la poudre humide est également difficile à déterminer avec précision (comprise entre 50 et 110 Pa). En effet, une fois l'humidification terminée, nous avons pu observer la présence de plusieurs agglomérats difficiles à « casser ». L'augmentation de cohésion au sein de l'échantillon permet la formation d'une couche quasi-solide entre le scissomètre et le fond de la cellule de mesure, cette dernière perturbe la mesure de contrainte.

Fort de ces résultats, il paraît évident que l'augmentation d'humidité ne peut qu'entraîner une diminution de l'épaisseur du milieu due à l'augmentation des forces de liaison interparticulaire. Par ailleurs, si la force exercée par l'écoulement sur la poudre est suffisante pour rompre les liaisons interparticulaires/interagglomérats, des fissures peuvent apparaître et expliquer la diminution de perte de charge observée par certains auteurs.

IV. CONCLUSION

Nous avons proposé dans cette partie des expériences de caractérisation rhéologique des poudres nanostructurées humides. Pour ce faire, nous avons repris le principe de rhéomètre à poudre sous vibrations développé par Marchal (Marchal et al. 2009). Nous avons ensuite développé une nouvelle cellule de mesure munie d'un fritté métallique permettant d'humidifier les échantillons décrits dans la **Partie A**. Le but de ces expériences est de proposer une explication et de quantifier les tendances de perte de charge sous humidité présentées dans la littérature.

Les résultats obtenus sont les mêmes pour les quatre poudres nanostructurées : lorsque l'humidité de l'air parcourant le milieu augmente, la viscosité ainsi que la contrainte frictionnelle critique augmente. Ces résultats confirment que les forces de liaisons sont plus importantes sous humidité (cf. **Partie A**). De plus l'augmentation de viscosité témoigne de la nature plus cohésive de la poudre sous humidité. L'ensemble de ces observations tend à confirmer les résultats obtenus au cours de cette étude. Les résultats présentés par Joubert sont également retrouvés et correspondraient à l'apparition de passages préférentiels dus à l'augmentation de la pression exercée sur le milieu, résultant elle-même de l'application d'une humidité importante.

Il est également important de préciser que ces tests ne constituent qu'une étude préliminaire. En effet, dans notre cas, seules deux humidités ont été considérées, il paraît donc évident d'étendre le nombre d'expériences à toute la gamme d'activité en eau. Enfin, d'autres expériences permettant d'analyser les variations temporelles de viscosité sous humidité sont également en cours. La difficulté de ces dernières est d'éviter la fluidisation de la poudre étudiée. Ainsi, il convient de travailler à bas débit de perméation, ce qui demandera en contrepartie de longs temps d'humidification.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Il existe à l'heure actuelle peu d'études dans la littérature consacrées à l'influence de l'humidité de l'air sur la perte de charge générée par des milieux poreux nanostructurés. En effet, un faible nombre d'articles concernent les milieux micrométriques (Joubert 2009) et seule l'étude de Schröter & Poon fait intervenir les nanomatériaux (Schröter and Poon 2012). Cependant, dans ces deux cas, les auteurs proposent uniquement d'orienter les recherches vers l'interaction entre la vapeur d'eau et les particules constitutives du dépôt.

Le premier objectif de ce travail était de compléter les données analytiques d'influence de l'humidité relative de l'air sur les milieux poreux nanostructurés en termes d'évolution de perte de charge. Le second objectif était de mettre au point un modèle théorique permettant de représenter ces phénomènes.

La démarche de travail adoptée durant cette étude a consisté à développer un modèle d'adsorption-condensation applicable aux nanoparticules. Un état de l'art sur ces phénomènes a révélé qu'il existe très peu de modèles prédictifs permettant d'exprimer la masse d'eau condensée dans un échantillon nanostructuré. Les nanoparticules de par leur faible dimension permettent la condensation d'une importante quantité d'eau (comparativement à un échantillon micrométrique de masse équivalente). Fort de ce constat, une équation de condensation capillaire a été mise au point basée sur la loi de Kelvin pour obtenir le rayon minimal du pore dans lequel la vapeur d'eau peut se condenser. Ensuite, à l'aide de plusieurs hypothèses (notamment la sphéricité et la monodispersité des particules), il a été possible de relier le rayon minimal du pore aux caractéristiques géométriques du pont capillaire formé à la jonction de deux particules. Puis, en prenant en compte le nombre de points de contact du milieu, il devient possible de prévoir la quantité d'eau condensée à l'aide de trois paramètres caractéristiques de l'échantillon (porosité, masse volumique et granulométrie). Cette loi a été additionnée à l'équation du modèle d'adsorption multicouche GAB. En prenant en compte l'interaction entre l'eau adsorbée et condensée (en faisant intervenir l'épaisseur des couches adsorbées), la relation permettant de calculer la masse d'eau sorbée sur toute la gamme d'activité en eau a été obtenue. Ce modèle (appelé **AC Model** pour adsorption-condensation) a été ensuite validé sur quatre échantillons nanostructurés (silice, carbone, zinc, zinc-aluminium).

Il faut préciser que le modèle présenté au cours de cette étude reste uniquement valable dans le cas d'échantillons géométriquement idéaux. Cependant, si l'on reprend l'exemple de l'incendie abordé en introduction, les particules de suies générées par le phénomène de combustion ne sont pas tangentes mais fortement agrégées. De ce fait la masse d'eau condensée prévue par le modèle sera nettement surévaluée. Une des possibilités pour améliorer le domaine de validité du modèle est d'introduire un facteur de recouvrement moyen (déterminé à partir de clichés MET) et de l'appliquer à la partie condensation. De plus, il convient de préciser que ce modèle est de type semi-prédictif. En effet, bien que la partie condensation reste totalement prédictive, le phénomène d'adsorption est dépendant de l'équation GAB et de ses trois constantes caractéristiques qui se déterminent uniquement par ajustement graphique. Ainsi, une des pistes de travail à envisager concerne, soit la mise au point d'une équation prédictive d'adsorption multicouche, soit de relier les trois constantes GAB aux caractéristiques physico-chimiques du couple adsorbant/adsorbat. Néanmoins, cela requiert un nombre important d'expériences de sorption, afin de pouvoir parcourir une large gamme de conditions opératoires (en faisant varier la température, le diamètre et le type d'adsorbant par exemple).

La seconde partie de ce travail avait pour objectif l'obtention de résultats expérimentaux de variation de perte de charge de milieux nanostructurés sous humidité. Une méthode non-intrusive d'analyse d'épaisseur par trigonométrie laser a notamment été utilisée (Altmann and Ripperger 1997; Mendret et al. 2007). Pour chaque pallier d'humidité appliqué, les valeurs de la perte de charge et de l'épaisseur du milieu poreux sont relevées après stabilisation. Expérimentalement, les tendances observées sont les mêmes pour chaque valeur d'humidité appliquée et pour chaque échantillon. A savoir qu'une augmentation de l'humidité de l'air, provoque un accroissement de la perte de charge du milieu poreux et une diminution de son épaisseur. Par ailleurs, en utilisant les résultats obtenus grâce au modèle AC et en supposant que l'eau sorbée contribue au remplissage partiel des pores, nous avons proposé une relation liant la porosité du milieu à l'humidité le parcourant. Puis, en insérant cette relation et le changement d'épaisseur relevés expérimentalement dans les modèles de perte de charge de Kozeny-Carman, Thomas et Mauret-Renaud il a été possible de représenter l'évolution de la perte de charge sous humidité avec une bonne précision. Une analyse de sensibilité des modèles modifiés a également été proposée. Une des conclusions importante est que la variation d'épaisseur sous humidité est négligeable pour nos échantillons. Cependant, il conviendrait de vérifier ces observations sur des milieux d'épaisseur plus importante pour valider ces tendances.

Concernant cette seconde partie, le fait de travailler à l'équilibre thermodynamique de sorption reste certes attrayant, mais il serait intéressant de pouvoir relier l'évolution de la perte de charge du milieu à la cinétique d'adsorption. L'influence de la vitesse de perméation de l'air n'a pas pu être étudiée faute de temps, mais devrait être prise en compte pour modéliser la montée en perte de charge correspondant à chaque injection d'humidité. Il faut cependant être extrêmement précis sur la technique à mettre en œuvre. En effet, la cinétique de sorption diffère en fonction de la technique de détermination d'isotherme employée. Un atout indéniable serait de pouvoir mesurer la masse d'eau sorbée en même temps que la perte de charge. La problématique de ce type d'installation est qu'il ne faut pas que la mesure de masse soit perturbée par l'écoulement pour obtenir des valeurs exploitables. La solution serait peut-être de combiner le principe de microbalance de sorption à celui de la colonne de mesure décrite dans la **Partie B**.

La dernière partie de cette étude a eu pour objectif principal de proposer une explication aux différentes tendances observées dans la littérature. Tout d'abord, nous avons montré que l'augmentation de pression (issue de l'augmentation de l'humidité) pouvait être suffisante pour fissurer le milieu poreux. Il semblerait que l'apparition de ces passages préférentiels justifie à eux-seuls la diminution de perte de charge observée par Joubert et Franklin (Franklin 1976; Joubert 2009). Pour valider ces observations, nous avons proposé une analyse rhéologique de nos échantillons humides sous vibrations. Les expériences réalisées conduisent toutes aux mêmes résultats à savoir qu'une augmentation de l'humidité entraîne une augmentation de la viscosité de la poudre et la création de forces de liaison interparticulaires / interagglomérats plus importantes. Ces résultats attestent de la nature plus cohésive de la poudre sous humidité, ce qui semble nous conforter dans les observations faites en **Partie B**.

Il est toutefois important de noter que cette partie n'est qu'un avant-goût de ce que la rhéologie peut offrir dans le domaine de la filtration. En effet, pour l'instant les échantillons n'ont été caractérisés qu'à deux valeurs d'humidité. De plus, la cinétique de variation de viscosité n'a pas été étudiée. Il serait certainement intéressant de pouvoir corrélérer cette cinétique à celle des isothermes de sorption et de variation de perte de charge. L'objectif final serait de pouvoir être certain des liens qu'ils existent entre ces différents phénomènes.

Bien que cette étude ait permis d'améliorer notre compréhension des phénomènes de variation de perte de charge d'un milieu nanostructuré sous humidité, elle ne reste pas moins un prologue à l'étude de l'impact de l'humidité pendant la filtration de nanoparticules collectées par un filtre à fibres en termes de perte de charge. En effet, dans notre cas, seul le milieu poreux a été caractérisé. Ainsi, pour développer un modèle le plus prédictif possible, il serait intéressant de pouvoir coupler les phénomènes d'adsorption-condensation ayant lieu dans le milieu poreux et dans le filtre. La modélisation de la masse d'eau sorbée par des fibres a déjà été réalisée et présentée en **Annexe B**. Ce modèle reprend le même principe que l'AC modèle, en modifiant uniquement la géométrie du système pour l'adapter à un réseau de fibres. Il se révèle être en bon accord sur des données d'isothermes de fibres cellulosiques nanostructurées issues de la littérature. Toutefois, pour le valider comme il se doit, il est indispensable de réaliser d'autres isothermes de sorption, afin de multiplier les données expérimentales.

REFERENCES

- Adler PM (1992) Porous Media: Geometry and Transports. Butterworth-Heinemann Limited
- Altmann J, Ripperger S (1997) Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 119–128.
- Anderson RB, Hall KW (1948) Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation II. *J Am Chem Soc* 70:1727.
- Andrade RD, Lemus M. R, Pérez C. CE (2011) Models of sorption isotherms for food : uses and limitations. 325–333.
- Asch G (2010) Les capteurs en instrumentation industrielle - 7ème édition. Dunod
- Bear J (1988) Dynamics of Fluids in Porous Media. Dover Publications, Incorporated
- Belbekhouche S, Bras J, Siqueira G, et al (2011) Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers* 83:1740–1748.
- Berg van den, Bruin S (1981) Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. *Water activity: Influences on food quality*, LBRockland and GFStewart eds, Academic Press, New York, 1981, 2-61 1–43.
- Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (2007) Transport Phenomena. John Wiley & Sons
- Bizot H (1983) Using the GAB model to construct sorption isotherm, in physical properties of foods. *Applied Science Publishers* 43.
- Blahovec J, Yanniotis S (2009) Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering* 91:72–77.
- Blouwolff J, Fraden S (2006) The coordination number of granular cylinders. *EPL* 76:1095.
- Brown RC, Brown RC (1993) Air filtration: an integrated approach to the theory and applications of fibrous filters. Pergamon Press
- Brunauer S (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 309–319.
- Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E (1940) On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J Am Chem Soc* 62:1723–1732.
- Brunauer S, Emmett PH (1935) The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts. *J Am Chem Soc Vol. 57:p* 1754–1755.
- Castellanos A (2005) The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders. *Advances in Physics* 54:263–376.
- Charpentier J-C (1999) *Eléments de mécanique des fluides - Application aux milieux poreux*.
- Chen Y, Zhao Y, Gao H, Zheng J (2011) Liquid bridge force between two unequal-sized spheres or a sphere and a plane. *Particuology Vol. 9:p* 374–380.

- Costa CD (2007) Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations. Université Joseph-Fourier - Grenoble I
- Coussy O (1991) Mécanique des milieux poreux. Editions TECHNIP
- Crétinon B, Blanquart B (2007) Air Humide. Notions de base. Ed. Techniques Ingénieur
- Daïan J-F (2013) Equilibre et transferts en milieux poreux - HAL-00452876v3. Grenoble
- Darcy H (1856) Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Dalmont
- Davies C (1952) The separation of airborne dust and mist particles. Proc Inst Mech Eng B: J Eng Manuf 185–198.
- De Boer JH (1953) The Dynamical Character of Adsorption, Clarendon Press. Oxford
- Duminil M (1986) Air humide. Techniques de l'ingénieur.
- Endo A, Yamaura T, Yamashita K, et al (2012) Water adsorption–desorption isotherms of two-dimensional hexagonal mesoporous silica around freezing point. Journal of Colloid and Interface Science 367:409–414.
- Endo Y, Chen D-R, Pui DYH (1998) Effects of particle polydispersity and shape factor during dust cake loading on air filters. Powder Technology 98:241–249.
- Everett DH (1972) Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure and Applied Chemistry 31:577–638.
- Feng CL, Yu AB (2000) Quantification of the Relationship between Porosity and Interparticle Forces for the Packing of Wet Uniform Spheres. Journal of Colloid and Interface Science 231:136–142.
- Feng CL, Yu AD (1998) Effect of liquid addition on the packing of mono-sized coarse spheres. Powder Technology 99:22–28.
- Franklin H (1976) A humidity effect in the flow resistance of loaded fibrous filters. Atmospheric Environment Vol. 10:p 911–912.
- Frising T (2004) Etude de la filtration des aérosols liquides et de mélanges d'aérosols liquides et solides. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- Gascoyne C, Pethig R (1977) Experimental and Theoretical Aspects of Hydration Isotherms for Biomolecules. Journal Chem Soc Faraday Trans I 73:171.
- Gregg SJ, Sing KSW (1991) Adsorption, surface area, and porosity. Academic Press
- Grigera JR, Berendson HJC (1979) The molecular details of collagen hydration. Biopolymers 18:47.
- Grigera JR, Mogilner IG (1980) The Guggenheim Isotherm. A Comment. Indian Chem Engineers 22:42–43.
- Guggenheim EA (1966) Application of Statistical Mechanics, Clarendon Press. Oxford

- Gupta A, Novick VJ, Biswas P, Monson PR (1993) Effect of Humidity and Particle Hygroscopicity on the Mass Loading Capacity of High Efficiency Particulate Air (HEPA) Filters. *Aerosol Science and Technology* 19:94–107.
- Hajra MG, Mehta K, Chase GG (2003) Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media. *Separation and purification technology* 30:79–88.
- Hanotin C (2014) Rhéophysique des suspensions granulaires vibrées. Université de Lorraine
- Henry F (2013) Dynamique des systèmes nanodispersés application au cas de l'agglomération des nanoparticules. Université de Lorraine
- Hervé-Bazin B (2004) De la nécessité de faire le point sur les dangers des particules ultra-fines. *Hygiène et sécurité du travail*
- Hinds WC (1999) *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons
- Iglesias HA, Chirife J (1982) Handbook of food isotherms : Water sorption parameters for food components. In: *Handbook of Food Isotherms: Water Sorption Parameters for Food and Food Components*. Academic Press, pp 1–7
- Ingmanson W, Thode E (1959) Factors Contributing to the Strength of a Sheet of Paper : II. Relative Bonded area. *Tappi* 42:540–548.
- Israelachvili JN (2011) *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Burlington, MA
- Jannot Y (2008) *Isothermes de sorption : modèles et détermination*. Nancy
- Japuntich DA, Stenhouse JIT, Liu BYH (1997) Effective pore diameter and monodisperse particle clogging of fibrous filters. *Journal of Aerosol Science* 28:147–158.
- Jeon K-J, Jung Y-W (2004) A simulation study on the compression behavior of dust cakes. *Powder Technology* 141:1–11.
- Joubert A (2009) Performances des filtres plissés à Très Haute Efficacité en fonction de l'humidité relative de l'air. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- Joubert A, Laborde JC, Bouilloux L, et al (2011) Modelling the pressure drop across HEPA filters during cake filtration in the presence of humidity. *Chemical Engineering Journal* 166:616–623.
- Kallmes O, Corte H (1960) The structure of paper – I: the statistical geometry of an ideal two-dimensional fiber network. *Tappi J* 43:737.
- Kang D-Y, Zang J, Jones CW, Nair S (2011) Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors. *J Phys Chem C* 115:7676–7685.
- Kim JH, Mulholland GW, Kukuck SR, Pui DYH (2005) Slip correction measurements of certified PSL nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (Nano-DMA) for Knudsen number from 0.5 to 83. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 110:31–54.

- Kim SC, Wang J, Shin WG, et al (2009) Structural Properties and Filter Loading Characteristics of Soot Agglomerates. *Aerosol Science and Technology* 43:1033–1041.
- Lassin A, Azaroual M, Mercury L (2001) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques: Extension du modèle HKF-révisé et intégration des phénomènes capillaires. I. BRGM
- Lifshitz EM (1956) The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. *Soviet Physics* 2:73–83.
- Lippens BC, De Boer JH (1965) Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *Journal of Catalysis* Vol. 4:p. 319–323.
- Madariaga LF, Marchal P, Castel C, et al (2009) Characterization of impregnated particles via powder rheology. *Powder Technology* 196:222–228.
- Manegold E (1955) Kapillarsysteme. Straßenbau-, Chemie- u. Technik-Verlag-Ges.
- Marchal P (2013) Viscoélasticité des milieux granulaires denses. NANCY
- Marchal P, Smirani N, Choplin L (2009) Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies. *Journal of Rheology* (1978-present) 53:1–29.
- Marshall JS, Li S (2014) Adhesive Particle Flow. Cambridge University Press
- Mathlouthi M, Rogé B (2003) Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry* 82:61–71. doi: 10.1016/S0308-8146(02)00534-4
- Mauret E, Renaud M (1997) Transport phenomena in multi-particle systems—II. Proposed new model based on flow around submerged objects for sphere and fiber beds-transition between the capillary and particulate representations. *Chemical Engineering Science* 52:1819–1834.
- Meissner HP, Micheals AS, Kaiser R (1964) Crushing strength of zinc oxide agglomerates. *Process Design and Development* Vol. 3:p. 202–205.
- Mendret J, Guigui C, Schmitz P, et al (2007) An optical method for in situ characterization of fouling during filtration. *AIChE Journal* 53:2265–2274.
- Météo-France le Laboratoire de Métrologie, Unité Humidité.
- Métrologie CF de (2014) La mesure de l'humidité dans les gaz: Solutions pour mesurer l'humidité dans un gaz, description des différents types d'hygromètres disponibles et notions de base sur l'air humide. Lexitis éditions
- Meyer R, Wahren D (1964) On the elastic properties of three-dimensional fibre networks. *Svensk Papperstidning* 10:432–436.
- Miguel A. (2003) Effect of air humidity on the evolution of permeability and performance of a fibrous filter during loading with hygroscopic and non-hygroscopic particles. *Journal of Aerosol Science* 34:783–799.
- Miguel AF (1998) Airflow through porous screens: From theory to practical considerations. *Energy and Buildings* 28:63–69.
- Minem E (2015) Nanomatériaux, nanoparticules. *Santé et Sécurité au Travail* p 1–38.

- Mocho VM, Ouf F-X (2011) Clogging of industrial pleated high efficiency particulate air (HEPA) filters in the event of fire. *Nuclear Engineering and Design* Vol. 241:p. 1785–1794.
- Nicolas M (2003) *Ecoulement dans les milieux poreux - DEA - Groupe Ecoulement de Particules IUSTI*. Marseille
- Nienow AW, Edwards MF, Harnby N (1997) *Mixing in the Process Industries: Second Edition*. Butterworth-Heinemann
- Niven RK (2002) Physical insight into the Ergun and Wen & Yu equations for fluid flow in packed and fluidised beds. *Chemical Engineering Science* 57:527–534.
- Novick VJ (1990) Westinghouse Savannah River.
- Penicot P (1998) *Etude de la performance de filtres à fibres lors de la filtration d'aérosols liquides ou solides submicroniques*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- Pietsch W (2008) *Agglomeration Processes*. Wiley
- Popovicheva OB, Persiantseva NM, Tishkova V, et al (2008) Quantification of water uptake by soot particles. *Environ Res Lett* Vol. 3:p. 1–12.
- Popovitcheva OB, Persiantseva NM, Trukhin ME, et al (2000) Experimental characterization of aircraft combustor soot: Microstructure, surface area, porosity and water adsorption. *Phys Chem Chem Phys* 2:4421–4426.
- Punčochář M, Drahoš J (2000) Limits of applicability of capillary model for pressure drop correlation. *Chemical Engineering Science* 3951–3954.
- Rault J-Y (1991) *La Filtration de l'Air*. Ed. Parisiennes, Paris, France
- Ribeyre Q, Grévillet G, Charvet A, et al (2014) Modelling of water adsorption–condensation isotherms on beds of nanoparticles. *Chemical Engineering Science* 113:1–10.
- Ricketts CI (1991) Mathematical models for changes in HEPA filter pressure drop caused by high air humidity. In: 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference. San Diego, California, pp p. 671–694
- Ridgway K, Tarbuck KJ (1968) Voidage fluctuations in randomly-packed beds of spheres adjacent to a containing wall. *Chemical Engineering Science* 23:1147–1155.
- Rouquerol F, Luciani L, Llewellyn P, et al (2012) *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur Analyse et caractérisation* p1050.1–p1050.24.
- Rumpf H (1962) *The strenght of granules and agglomerates*.
- Saleh K, Guigon P (2009) *Mise en œuvre des poudres - Granulation humide : bases et théorie*. Ed. Techniques Ingénieur
- Schröter M, Poon W (2012) *Effects of humidity on the removal efficiencies of submicron particles for clean and real-world loaded air filters*. Australia,
- Schubert H (1984) Capillary forces - modeling and application in particulate technology. *Powder Technology* 37:105–116.

- Sing KSW (1982) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 54:2201–2218.
- Stokes RH, Robinson RH (1948) Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions. *J Am Chem Soc* 70:1870.
- Sun W (2010) Etude de la perte de charge d'un gâteau d'agrégats nano-structurés formés lors du colmatage d'un filtre membrane. Rapport de Master INPL
- Thomas D, Ouf FX, Gensdarmes F, et al (2014) Pressure drop model for nanostructured deposits. *Separation and Purification Technology* 138:144–152.
- Thomas D, Ouf F-X, Gensdarmes F, Charvet A (2011) Perte de Charge d'un dépôt de particules nanostructurées - application aux aerosols d'incendie. *Journées SF 2 P sur Les Séparations Gaz / Particules Du laboratoire aux applications industrielles* 49–54.
- Thys RCS, Noreña CPZ, Marczak LDF, et al (2010) Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *Journal of Food Engineering* 100:468–473.
- Timmermann E (2003) Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 220:p. 235–260.
- Timmermann EO (1989) A B.E.T.-like Three Sorption Stage Isotherm. *J Chem Soc Faraday* Vol. 85:p. 1631–1645.
- Timmermann EO, Chirife J, Iglesias HA (2001) Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering* 48:19–31.
- Tsilingiris PT (2008) Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C. *Energy Conversion and Management* 49:1098–1110. doi: 10.1016/j.enconman.2007.09.015
- Van Wyk CM (1946) Note on the Compressibility of Wool. *Journal of the Textile Institute Transactions* 37:T285–T292.
- Vendel J, Letourneau P (1994) Effect of humidity on the filter pressure drop. pp 187–194
- Vignes A (2008) Évaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres : une démarche essentielle pour la maîtrise des risques. Institut National Polytechnique de Lorraine
- Walsh DC (1996) Recent advances in the understanding of fibrous filter behaviour under solid particle load. *Filtration & Separation* 33:501–506.
- Witschger O, Fabriès J-F (2005) Particules ultra-fines et santé au travail 1- Caractéristiques et effets potentiels sur la santé. *Hygiène et Sécurité du Travail* Vol. 199:p 21–35.
- Yu AB, Feng CL, Zou RP, Yang RY (2002) On the relationship between porosity and interparticle forces. *Powder Technology* 130:70–76.
- Zhu S, Pelton RH, Collver K (1995) Mechanistic modelling of fluid permeation through compressible fiber beds. *Chemical Engineering Science* 50:3557–3572.

LEXIQUE

Agglomérat/Agrégat :

Les agglomérats sont des associations de particules liées par des forces de faibles intensité (de type Van Der Waals, Electrostatique ou de type capillaire). Les forces de liaison ne sont pas suffisantes pour entraîner la fusion des particules, elles sont donc tangentes.

Les agrégats correspondent à la réunion de nanoparticules fusionnées en raison de la forte intensité des forces de liaisons (de type covalente).

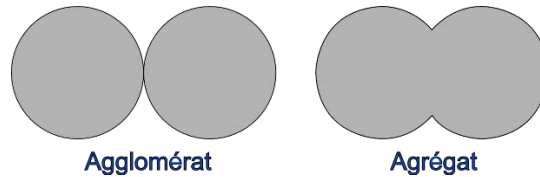


Figure 114 : Représentation schématique d'un agglomérat et d'un agrégat.

Equation de Laplace :

L'équation de Laplace exprime la courbure d'une interface en termes de différences de pression de part et d'autre de cette interface (Lassin et al. 2001). Si l'interface est de forme sphérique, la résultante des forces de pression est égale à (cf. Figure 115) :

$$(P_I - P_{II}).\pi.r_I^2 \quad \text{Éq. 120.}$$

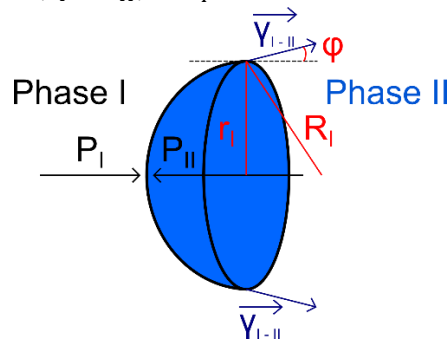


Figure 115 : Schématisation de la courbure d'une interface entre deux phases.

Avec, P_I et P_{II} , qui sont les pressions respectives des phases I et II (avec $P_{II} > P_I$) en contact. Ici r_I est le rayon de la section de la calotte sphérique et $r_I = R_I \times \cos(\varphi)$. R_I est défini comme étant le rayon de courbure de la calotte sphérique, il est dirigé vers le centre de la phase II. L'angle φ est formé entre la tangente à l'interface et l'axe, ici horizontal, selon lequel s'exercent les forces de pression.

Parallèlement, la résultante des tensions interfaciales γ_{I-II} entre les phases I et II, qui s'exercent sur la bordure de l'interface, s'écrit :

$$2\pi.r_I.\cos\varphi.\gamma_{I-II} \quad \text{Éq. 121.}$$

Etant donné qu'à l'équilibre, les deux forces énoncées précédemment sont égales, il en résulte l'équation de Laplace, qui se présente comme suit :

$$P_I - P_{II} = \frac{2 \cdot \gamma_{I-II} \cdot \cos \varphi}{r_I} \quad \text{Éq. 122.}$$

Cependant, si l'interface présente une courbure quelconque, qui peut se caractériser par deux rayons de courbure, R_1 et R_2 , l'équation de Laplace prend sa forme générale :

$$P_I - P_{II} = \gamma_{I-II} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Éq. 123.}$$

Les cas de figure les plus souvent rencontrés dans le domaine de l'adsorption-condensation (interface liquide-gaz) concernent des interfaces de forme cylindrique ou sphérique. De ce fait les équations de Laplace associées sont les suivantes :

$$P_L - P_G = \gamma_{LG} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{Interface cylindrique} \quad \text{Éq. 124.}$$

$$P_L - P_G = \gamma_{LG} \cdot \frac{2}{R} \quad \text{Interface sphérique} \quad \text{Éq. 125.}$$

Dans les conditions capillaires normales (avec des liquides mouillants), le rayon de courbure est négatif car la concavité de l'interface est tournée vers la phase gazeuse.

Humidité absolue/rapport de mélange :

L'humidité absolue, également connue sous le nom de rapport de mélange (notée w et exprimée en kg d'eau/kg d'échantillon sec) est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau m_v contenue dans un volume d'air humide, sur la masse d'air sec m_{as} , contenue dans ce même volume.

$$w = \frac{m_v}{m_{as}} \quad \text{Éq. 126.}$$

Le rapport de mélange possède plusieurs avantages, il est tout d'abord indépendant de la température (contrairement à l'humidité relative) et la masse d'air sec ne change pas (autrement dit, w est proportionnelle à m_v uniquement).

Humidité relative/activité de l'eau :

L'humidité relative (HR exprimée en %) est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau (notée P_{eau} en Pa) et la pression partielle de vapeur d'eau d'air humide saturé (notée P_{eau}^0 en Pa) à la même température et à la même pression. P_{eau}^0 est également appelée pression de vapeur saturante.

$$HR = \frac{P_{eau}}{P_{eau}^0} * 100 \quad \text{Éq. 127.}$$

L'activité de l'eau (notée a_0) est l'expression analogue de l'humidité relative (exprimée sans unité) :

$$a_0 = \frac{P_{eau}}{P_{eau}^0} \quad \text{Éq. 128.}$$

Le principal intérêt de ce rapport est de représenter l'écart à la saturation. Pour $a_0 = 0$, l'air est entièrement sec, tandis que pour $a_0 = 1$, l'air est humide et saturé en eau.

Loi d'Young :

La loi d'Young permet de relier les tensions interfaciales de trois phases en contact. La première doit être solide et les deux autres fluides (gaz-liquide ou liquide-liquide). La loi d'Young est proportionnelle à l'angle que fait le liquide avec la phase solide. Cet angle est appelé l'angle de contact (noté φ). La loi s'exprime donc comme suit :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \varphi = \gamma_{SG}$$

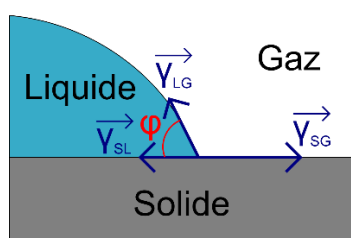


Figure 116 : Schématisation d'une interface triple liquide -solide.

Lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° , le liquide est dit « mouillant ». Lorsque $\varphi = 0^\circ$, la surface du solide est totalement mouillée et l'interface gaz-solide n'existe plus. À l'inverse, lorsque l'angle de contact est supérieur à 90° , le contact solide-gaz devient prépondérant. À la limite $\varphi = 180^\circ$, le liquide forme une sphère qui roule librement sur la surface du solide.

Nanoparticules et particules nanostructurées :

Les particules nanostructurées sont définies comme des particules dont les éléments constitutifs (également appelé particules primaires) ont des caractéristiques structurales inférieures à 100 nm, qui peuvent influencer leurs propriétés chimiques, physiques et/ou biologiques (Norme ISO 2007b). Ces éléments peuvent se retrouver sous forme individuelle ou groupées en agglomérats/aggrégats dont la dimension peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres.

Nombre de coordination pour des fibres cylindriques :

La présente étude portant sur les filtres à fibres, il est important de pouvoir caractériser la coordinence d'un arrangement de ce type. En effet, le nombre de points de contact est une des propriétés structurales les plus importantes pour la caractérisation d'un réseau de fibres. C'est au travers de ces points de contacts que les forces de traînées accumulées en amont sont transmises vers le bas. Une autre raison pour déterminer avec précision ce nombre concerne la condensation capillaire. En effet, plus le nombre de points de contacts sera important, plus la quantité d'eau condensée sera élevée. Il va sans dire que l'obtention de la coordinence du réseau de fibres est un atout indéniable pour la compréhension des mécanismes de modification de perte de charge par une augmentation de l'humidité du milieu.

Plusieurs auteurs ont réalisé diverses études pour exprimer la coordinence d'un réseau de fibres de diamètre et de longueur identiques. Le nombre de travaux étant assez conséquent, nous ne présenterons que les relations les plus utilisées à ce jour. Tous les

auteurs trouvent qu'elle peut s'exprimer en fonction du ratio d'aspect. Il est noté α_p et est égal au rapport entre la longueur de la fibre (noté H_{cyl}) par son diamètre (D_{cyl}).

Van Wyk (Van Wyk 1946) dans ces travaux a présenté une méthode pour estimer la longueur moyenne d'un assemblage aléatoire de fibres et a trouvé que le nombre de coordination (noté Z_{cyl}) valait :

$$Z_{cyl} = 2(1 - \varepsilon) \cdot \alpha_p \quad \text{Éq. 129.}$$

Une méthode similaire a également été proposée par Kallmes et Corte (Kallmes and Corte 1960) pour étudier la géométrie d'un réseau bidimensionnel de fibres (qui correspond à une représentation idéale de la structure d'une feuille de papier). Leurs résultats montrent que Z_{cyl} peut s'exprimer comme suit :

$$Z_{cyl} = \frac{2 \cdot \alpha_p \cdot (1 - \varepsilon')}{\pi} \quad \text{Éq. 130.}$$

Avec ε' qui est la fraction surfacique non couverte par les fibres (qui peut donc s'apparenter à la porosité en géométrie tridimensionnelle)

En 1965, Meyer et Wahren (Meyer and Wahren 1964) ont amélioré les théories précédentes en prenant en compte la théorie du volume exclu (développée par Onsager). Ils ont montré que le nombre de point de contact pour un réseau infini de fibres est proportionnel à la racine carré de la porosité. Lorsque $\alpha_p \gg 1$ ($H_{cyl} \gg D_{cyl}$), la formulation de Z_{cyl} devient :

$$Z_{cyl} = \alpha_p \sqrt{\frac{1 - \varepsilon}{2\pi}} \quad \text{Éq. 131.}$$

Enfin, Philipse (1996) (Blouwolff and Fraden 2006) a présenté les résultats de coordinence pour des piles compactes de cylindres agencés sous l'effet de vibrations. Il trouve, en raisonnant également sur la théorie du volume exclu autour d'un cylindre, l'équation suivante :

$$Z_{cyl} = (1 - \varepsilon) * \left(2\pi + 3 + 2\alpha_p + \frac{\pi}{2 \cdot \alpha_p} \right) \quad \text{Éq. 132.}$$

Notons que pour l'approximation $\alpha_p \gg 1$ ($H_{cyl} \gg D_{cyl}$), la relation de Van Wyk est retrouvée. Nous avons tracé sur la figure suivante les quatre lois décrites précédemment pour avoir une idée du nombre de coordination obtenu pour des cylindres de 10 nm de diamètre et de 1 μ m de longueur (satisfaisant donc $\alpha_p \gg 1$) en fonction de la porosité du milieu.

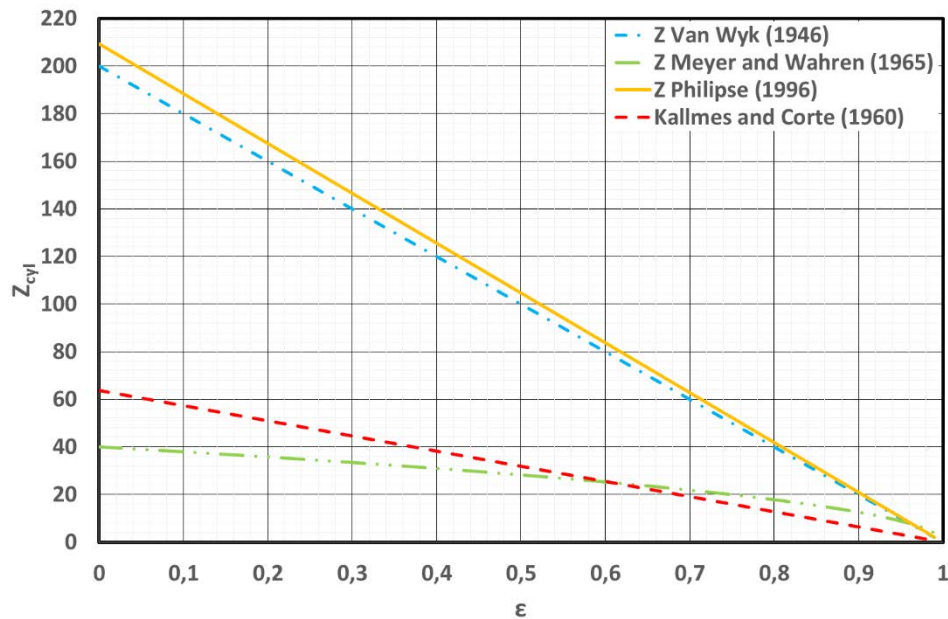


Figure 117 : Représentation graphique de la coordonnée en fonction de la porosité du milieu pour des cylindres arrangés de façon aléatoire.

La Figure 117 nous montre que plus la porosité est élevée, plus le nombre de points de contact est faible. Cette observation est intuitive, en effet, plus la fraction volumique de vide est importante, plus le nombre de cylindres sera faible (pour les mêmes dimensions de cylindres). En revanche, nous pouvons remarquer que les lois sont classées en deux catégories. La première, qui regroupe les lois concernant des lits compacts de fibres (Van Wyk et Philipse) qui, bien que intéressante, ne sera pas applicable aux milieux fibreux « réels ». La dernière concerne les arrangements aléatoires de fibres (Kallmes/Corte et Meyer/Wharen) qui estime un nombre de point de contact beaucoup plus faible que pour les deux autres. Ainsi, dans notre cas, la loi qui semblerait la plus judicieuse à utiliser serait celle de Meyer et Wharen, car elle est valable pour un empilement tridimensionnel de fibres arrangées aléatoirement sans tassement préalable (Meyer and Wahren 1964).

Propriétés physiques de l'air sous humidité :

Selon les travaux de Tsilingiris (Tsilingiris 2008), la masse volumique, la viscosité et la conductivité thermique de l'air évoluent peu à 25 °C et ce pour une large gamme d'humidité relative. Ces observations ont été réalisées à l'aide de relations empiriques et de comparaisons aux données expérimentales issues de la littérature.

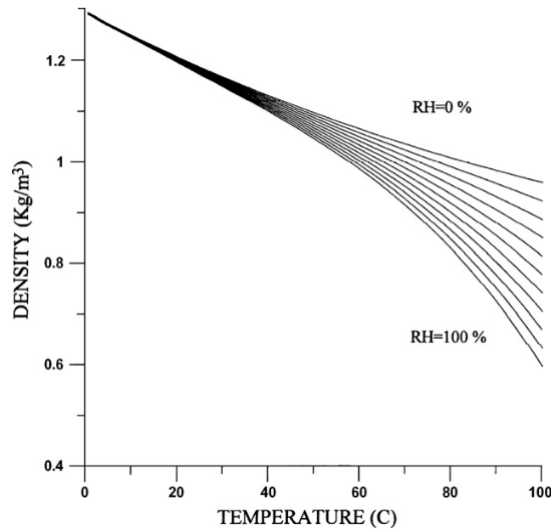


Figure 118 : Evolution de la masse volumique de l'air en fonction de la température et pour différentes humidités relatives.

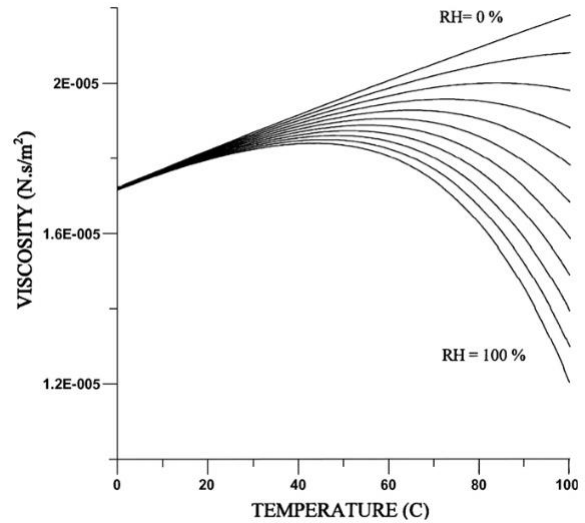


Figure 119 : Evolution de la viscosité de l'air en fonction de la température et pour différentes humidités relatives.

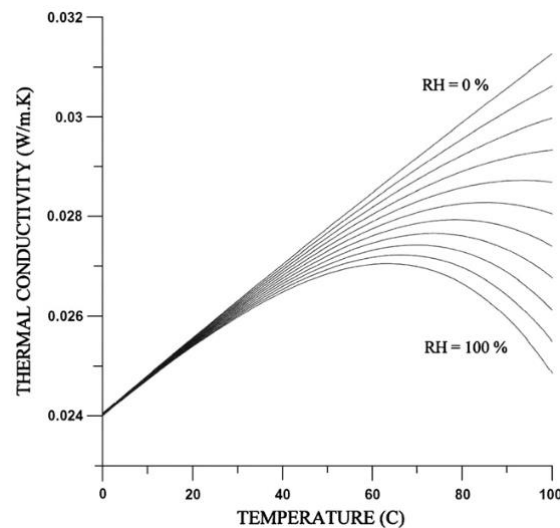


Figure 120 : Evolution de la conductivité thermique de l'air en fonction de la température et pour différentes humidités relatives.

Tension de surface :

L'interface d'un liquide avec une phase gazeuse est soumise à une force appelée tension superficielle (ou tension de surface). Cette force s'oppose à la déformation de l'interface (Saleh and Guigon 2009). L'origine de cette force peut s'expliquer par un déséquilibre entre les molécules situées dans la phase liquide et celles localisées à l'interface liquide/gaz. En effet, les molécules de la phase liquide ne vont pas interagir de la même manière avec leurs voisines en surface et dans le volume (cf Figure 121) :

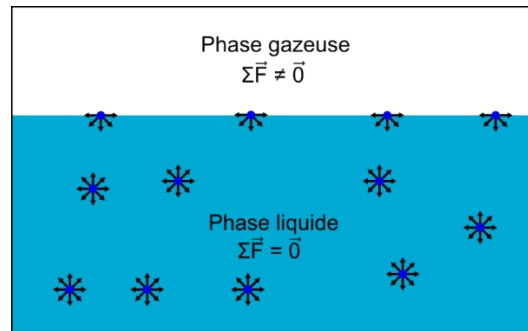


Figure 121 : Origine microscopique de la tension superficielle.

Les molécules situées à l'interface gaz/liquide se trouvent dans un état énergétique défavorable et vont donc s'agencer de façon à minimiser l'aire interfaciale. Il est donc possible d'interpréter la tension superficielle comme l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire de l'interface d'une unité. Elle peut également être interprétée comme une force dirigée vers le liquide qui tend à diminuer la surface interfaciale. Ce sont ces deux aspects qui expliquent pourquoi cette grandeur peut être exprimée indifféremment en J.m^{-2} ou en N.m^{-1} .

Bien entendu, ce concept peut s'appliquer à tout type d'interface autre que liquide/gaz, citons par exemple l'interface entre deux liquides non-miscibles, liquide/solide et solide/gaz. On parle alors de tension superficielle liquide-liquide γ_{LL} , liquide-solide γ_{LS} ou encore solide-gaz γ_{SG} .

Température de rosée :

La température de rosée ou point de rosée (notée θ_c , exprimée en $^{\circ}\text{C}$) est la température minimale à laquelle une masse d'air peut être soumise sans qu'il ne se produise de formation d'eau liquide par saturation (à pression et humidité données).

ANNEXE A : CODE SOURCE DU PROGRAMME DE CALCUL DE L'AC MODEL POUR DES SPHERES

```
% (c) Quentin Ribeyre, LRGP, NANCY, 2014
% email : gmail (qribeyre)

% This program is free software: you can redistribute it and/or modify
% it under the terms of the GNU Lesser General Public License as published
% by
% the Free Software Foundation, either version 3 of the License, or
% (at your option) any later version.
%
% This program is distributed in the hope that it will be useful,
% but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of
% MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the
% GNU Lesser General Public License for more details.
%
% You should have received a copy of the GNU Lesser General Public License
% along with this program. If not, see <http://www.gnu.org/licenses/>.

% --- Executes on button press in run_btn.
function run_btn_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to run_btn (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see GUIDATA)

%-----Constants-----

mss = str2double( get(handles.ms_const, 'String') );
rhol = str2double( get(handles.rhol_const, 'String') );
rhos = str2double( get(handles.rhos_const, 'String') );
eps = str2double( get(handles.eps_const, 'String') );
Z = 2 * exp(2.4 * (1 - eps)); %Coordination number (Meissner et al.)
Ml = str2double( get(handles.ml_const, 'String') );
Na = 6.022E23; %Avogadro's Number (mol-1)
dpp = str2double( get(handles.dpp_const, 'String') );
sigma = str2double( get(handles.sigma_const, 'String') );
T = str2double( get(handles.t_const, 'String') );
Vm = str2double( get(handles.vm_const, 'String') );
Rg = 8.31451; %Gas constant (Pa.m3/K/mol)
dat = get(handles.experimental_table, 'Data');
gabborneup = str2double( get(handles.gab_validityup_const, 'String') );
gabbordown = str2double( get(handles.gab_validitydown_const, 'String') );
a0_from = str2double( get(handles.a0from_const, 'String') );
a0_to = str2double( get(handles.a0to_const, 'String') );
a0_step = str2double( get(handles.a0step_const, 'String') );

%-----Experimental Results-----

a0_exp(:, :) = dat(:, 1)';
va0_exp(:, :) = dat(:, 2)' ./ mss; %In kg of water/kg of dry sample

set(handles.axescover_panel, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.plot_axes, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
axes(handles.plot_axes);
plot(a0_exp, va0_exp, 'k+');
title('Comparison between modelisation and experimental
results', 'FontSize', 12);
```



```

ylabel('v(a0) (kg ow water/kg of dry sample)','FontSize', 12);
xlabel('a0','FontSize', 12);
hold on;
grid on;

%-----k calculation-----

accu = 0.0001; %k precision
R = 0.00; %Initialisation
matup = a0_exp > gabbornedown; %Maximal size of a0 matrice uses to
calculate k (GAB Model works for 0.05 < a0 < 0.7 - 0.8 in most case)
matdown = a0_exp < gabborneup;
mattot = matup.* matdown;
coord = find(mattot == 1);
imin = min(coord);
imax = max(coord);

if get(handles.gab_checkbox,'Value')

    k = str2double( get(handles.k_const, 'String') );
    vmg = str2double( get(handles.vmg_const, 'String') );
    cg = str2double( get(handles.cg_const, 'String') );

else

    iter = 0;
    m = 1;

    for k = 0:accu:2

        for i = imin:imax
            F_GAB(:,i) = (a0_exp(:,i)) / ((1 - k * a0_exp(:,i)) *
va0_exp(:,i));
        end

        coeff = polyfit(a0_exp(imin:imax),F_GAB(imin:imax),1);
        yfit = coeff(1) * a0_exp + coeff(2);
        R(m) = ( corr2(F_GAB(imin:imax),yfit(imin:imax)) )^2;

        %=====Stop Button=====

        need_to_stop = get(handles.stop_btn, 'UserData');

        if(need_to_stop == 1)
            break;
        end

        if( mod(iter, 10000) == 0 )
            pause(0.00000000000001);
        end

        iter = iter + 1;

        %=====End Stop Button=====

        %=====vmg and cg calculations=====

        vmg(m) = 1/(coeff(1) - k * coeff(2)); %kg of water/kg of dry sample

```

```

    cg(m) = (coeff(1) - k * coeff(2))/(k * coeff(2));

    m = m + 1;

end

k = 0:accu:2;

ktest = k < 2 & k > 0;
vmgtest = vmg < 1 & vmg > 1E-5;
cgtest = cg < 100 & cg > 0;

test = ktest.*vmgtest.*cgtest;
[u, v] = find(test == 1);
[w, x] = find(R(1, v) == max(R(1, v)));
set(handles.r_const, 'String', max(R(1, v)));

k = k(w, x);
vmg = vmg(w, x);
cg = cg(w, x);

end

%-----GAB, Condensation and AC Model calculations-----

j = 1;

for a0 = a0_from:a0_step:a0_to
    a0_theo(:,j) = a0;

    %-----GAB Model-----

    va0_GAB(:,j) = (vmg * cg * a0 * k)/((1 - k * a0) * (1 + (cg - 1) * k * a0));

    %-----Condensation Model-----

    h(:,j) = (-1 * sigma * Vm)/(log(a0) * Rg * T);
    t(:,j) = ((va0_GAB(:,j) * Ml)/(vmg * rho1)) * (1.091 * Na * (Ml/(rho1 * Na))^(2/3))^(1);
    va0_cond(:,j) = Z * rho1/rhos * (6/2 * ((h(:,j) - t(:,j))/dpp)^2 * (1 - (4 * (h(:,j) - t(:,j)))/(3 * dpp)));

    %-----Adsorption-Condensation Model-----

    va0_ACM(:,j) = va0_GAB(:,j) + va0_cond(:,j);
    j = j + 1;
end

%-----Correlation Coefficient ACM-GAB-Exp-----

%-----GAB Model-----

va0_GAB_exp = (vmg.*cg.*k.*a0_exp)./((1 - k.*a0_exp).*(1 + (cg - 1).*k.*a0_exp));

%-----Condensation Model-----

```

```

h_exp = (-1 * sigma * Vm) ./ (log(a0_exp) .* Rg .* T);
t_exp = ((va0_GAB_exp .* Ml) ./ (vmg .* rho1)) .* (1.091 .* Na .* (Ml / (rho1 *
Na)) .^(2/3)) .^(-1);
va0_cond_exp = Z .* rho1 ./ rho_s .* (6/2 .* ((h_exp - t_exp) ./ dpp) .^2 .* (1.-
(4 .* (h_exp - t_exp)) ./ (3 .* dpp)));

%-----Adsorption-Condensation Model-----

va0_ACM_exp = va0_GAB_exp + va0_cond_exp;

%-----R2-----

racm = (corr2(va0_ACM_exp, va0_exp) )^2;
racm = racm;
set(handles.racm_const, 'String', racm);
rgab = (corr2(va0_GAB_exp, va0_exp) )^2;
rgab = rgab;
set(handles.rgab_const, 'String', rgab);
rcond = (corr2(va0_cond_exp, va0_exp)^2 );
rcond = rcond;

%-----Results Display-----

set(handles.text23, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.r_const, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.text34, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.text35, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.racm_const, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.rgab_const, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');
set(handles.save_data_btn, 'handlevisibility', 'on', 'visible', 'on');

results3 = [dat va0_GAB_exp' va0_cond_exp' va0_ACM_exp'];
results = [a0_theo' h' t' va0_GAB' va0_cond' va0_ACM'];
set(hObject, 'UserData', results);
results2 = [k, vmg, cg, rgab, rcond, racm];

plot(a0_theo, va0_ACM, '-b');
plot(a0_theo, va0_GAB, ':r');
plot(a0_theo, va0_cond, ':k');
legend('Experimental Results', 'AC Model', 'GAB Model', 'Condensation
Model', 'location', 'NorthWest');
hold off;

%-----GAB Constants Display-----

set(handles.k_const, 'String', k);
set(handles.vmg_const, 'String', vmg);
set(handles.cg_const, 'String', cg);

handles.results3 = results3;
handles.results2 = results2;

guidata(hObject, handles);

```

ANNEXE B : MODELE D'ADSORPTION-CONDENSATION POUR DES FIBRES CYLINDRIQUES

Nous allons expliciter ici les différentes relations utilisées pour calculer la quantité d'eau condensée entre deux ou plusieurs cylindres tangents. Le but est de pouvoir calculer la quantité d'eau sorbée par un filtre. Il est bon de rappeler que la perte de charge de certains filtres varie en fonction du taux d'humidité de l'air les parcourant (*cf.* travaux d'Hajra (Hajra et al. 2003)). En couplant les travaux de cette étude avec ceux concernant les sphères, il sera possible de modéliser la masse d'eau sorbée par un filtre à fibres colmaté par des particules et de pouvoir prévoir (idéalement) ces phénomènes.

I. Fibres placées parallèlement

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au calcul de la quantité d'eau maximale pouvant être condensée. Autrement dit, il n'y a pas un seul et unique point de contact, mais plutôt une ligne de contact entre les deux cylindres. La Figure 122 schématise cette hypothèse :

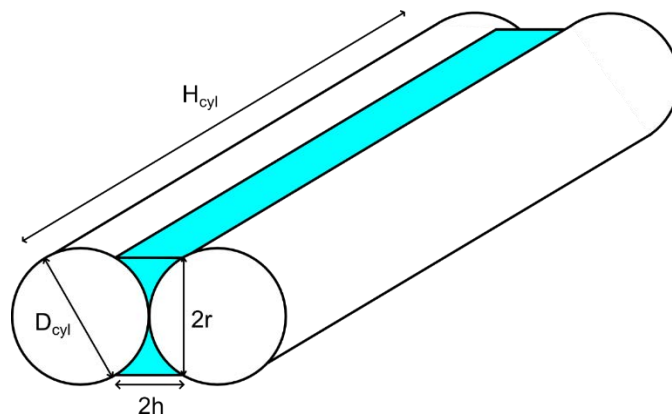


Figure 122 : Condensation capillaire entre deux cylindres tangents.

Avec :

- D_{cyl} , le diamètre d'un cylindre (le rayon est noté R_{cyl}).
- $2r$, la hauteur du pont capillaire formé par l'union des deux cylindres.
- $2h$, la largeur du pont capillaire formé par l'union des deux cylindres.
- H_{cyl} , la longueur d'un seul cylindre.

Les hypothèses avancées pour ce calcul sont les suivantes :

- Les cylindres sont non poreux.
- Les cylindres possèdent tous les mêmes dimensions (diamètre et hauteur).
- Les cylindres sont connectés sur la totalité de leur longueur (H_{cyl}).
- La surface du ménisque est plane (*cf.* partie sur les sphères).

Pour calculer le volume d'eau condensée, il est indispensable de déterminer le volume du parallélépipède de longueur $2r$, de largeur $2h$ et de hauteur H_{cyl} , puis de lui soustraire le volume des deux fonds de cuve (en bleu sur la Figure 123).

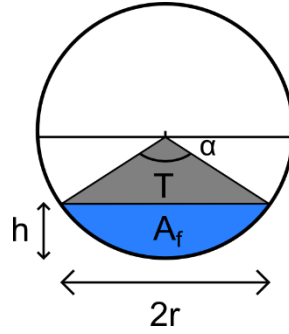


Figure 123 : Représentation schématisée de l'air de fond de cuve (noté A_f).

Avec :

- A_f , l'aire du fond de cuve.
- T l'aire du triangle.
- On note S , l'aire du secteur d'angle α , $S = A_f + T$.

1. Calcul de S

L'aire du cercle est de πR_{cyl}^2 , comme S correspond à un secteur d'angle α , nous pouvons obtenir son aire à l'aide d'un produit en croix :

$$S = \pi R_{cyl}^2 * \frac{\alpha}{2\pi} = R_{cyl}^2 \frac{\alpha}{2} \quad \text{Éq. 133.}$$

Ensuite, nous allons exprimer α en fonction de h et R_{cyl} :

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{(R_{cyl} - h)}{R_{cyl}} = 1 - \frac{h}{R_{cyl}} \Rightarrow \frac{\alpha}{2} \quad \text{soit} \quad \arccos \left(1 - \frac{h}{R_{cyl}} \right) \quad \text{Éq. 134.}$$

$$S = R_{cyl}^2 \arccos \left(1 - \frac{h}{R_{cyl}} \right) \quad \text{Éq. 135.}$$

2. Calcul de T

L'aire T correspond à l'aire d'un triangle :

$$T = r (R_{cyl} - h) \quad \text{Éq. 136.}$$

Nous allons ensuite exprimer r en fonction de R et de h :

$$R_{cyl}^2 = r^2 + (R_{cyl} - h)^2 \quad \text{Éq. 137.}$$

$$r = \sqrt{R_{cyl}^2 - (R_{cyl} - h)^2} \quad \text{Éq. 138.}$$

$$r = \sqrt{2 \cdot h \cdot R_{cyl} - h^2} \quad \text{Éq. 139.}$$

$$\Rightarrow T = (R_{cyl} - h) \sqrt{2 \cdot h \cdot R_{cyl} - h^2} \quad \text{Éq. 140.}$$

3. Calcul de l'aire du fond de cuve (Af)

$$A_f = S - T = R_{cyl}^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{h}{R_{cyl}}\right) - (R_{cyl} - h) \sqrt{2h \cdot R_{cyl} - h^2} \quad \text{Éq. 141.}$$

Il est bon de rappeler que A_f correspond à l'aire d'un seul fond de cuve, il faudra donc multiplier cette valeur par deux pour obtenir l'aire des deux fonds de cuve, puis de multiplier cette valeur par H_{cyl} pour obtenir le volume des deux fonds de cuve (noté V_{2F}) :

$$V_{2F} = 2 A_f H_{cyl} = 2 H_{cyl} \cdot R_{cyl}^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{h}{R_{cyl}}\right) - (R_{cyl} - h) \sqrt{2h \cdot R_{cyl} - h^2} \quad \text{Éq. 142.}$$

Comme dit précédemment, afin de calculer le volume d'eau condensée entre les deux cylindres, nous devons calculer le volume occupé par le parallélépipède (longueur $2r$, de largeur $2h$ et de hauteur H) et lui soustraire le volume des deux fonds de cuve (V_{2F}) :

$$V_{pa} = 4hrH_{cyl} = 4H_{cyl} \cdot h \sqrt{2 \cdot h \cdot R_{cyl} - h^2} \quad \text{Éq. 143.}$$

Nous obtenons donc le volume d'eau condensée entre les deux cylindres :

$$V_{eau} = 2H_{cyl} \left[2h \sqrt{2h \cdot R_{cyl} - h^2} - R_{cyl}^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{h}{R_{cyl}}\right) - (R_{cyl} - h) \sqrt{2h \cdot R_{cyl} - h^2} \right] \quad \text{Éq. 144.}$$

Enfin, nous pouvons exprimer cette quantité en nombre adimensionnel en divisant par le volume d'un seul cylindre. Notons qu'il faut diviser l'équation précédente par deux pour obtenir le volume d'eau condensée pour un seul cylindre :

$$\frac{V_{eau}}{V_{cylindre}} = \frac{1}{\pi \cdot R_{cyl}^2} \left[2h \sqrt{2h \cdot R_{cyl} - h^2} - R_{cyl}^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{h}{R_{cyl}}\right) - (R_{cyl} - h) \sqrt{2h \cdot R_{cyl} - h^2} \right] \quad \text{Éq. 145.}$$

Cette relation est valable pour une seule ligne de contact. Ainsi, pour obtenir la masse d'eau réellement captée par les cylindres, il faudra multiplier la relation précédente par le nombre de coordination adapté aux cylindres, Z_{cyl} (calculé par la relation de Meyer and Wharen, *cf.* Lexique), puis par le rapport de la masse volumique d'eau sur la masse volumique du solide constituant le cylindre. Notons également qu'il faut corriger la valeur de h (obtenue par la loi de Kelvin) en lui soustrayant la valeur de la couche adsorbée « t », comme c'est le cas dans l'amas de nanosphères (cette correction est scientifiquement correcte, étant donné que les hypothèses réalisées par les auteurs concernent uniquement la géométrie des molécules adsorbées à la surface des particules). Nous obtenons donc la relation suivante :

$$v(a_0)_{cond} = Z_{cyl} \frac{\rho_l}{\rho_s \pi \cdot R_{cyl}^2} \left[2(h-t) \sqrt{2(h-t) \cdot R_{cyl} - (h-t)^2} - R_{cyl}^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{h-t}{R_{cyl}}\right) - (R_{cyl} - (h-t)) \sqrt{2(h-t) \cdot R_{cyl} - (h-t)^2} \right] \quad \text{Éq. 146.}$$

Pour finir, en ajoutant la quantité d'eau adsorbée déterminée par l'équation GAB, l'égalité précédente nous donne la masse d'eau captée par adsorption et condensation par un amas de fibres :

$$\begin{aligned}
 v(a_0) = & \frac{v_{mG} c_G a_0 k}{(1 - k a_0)(1 + (c_G - 1)k a_0)} \\
 & + \frac{4 \cdot Z_{cyl} \cdot \rho_l}{\rho_s \cdot \pi \cdot D_{cyl}^2} \left[2(h - t) \sqrt{(h - t) \cdot D_{cyl} - (h - t)^2} \right. \\
 & - \frac{D_{cyl}^2}{4} \cdot \arccos \left(1 - \frac{2(h - t)}{D_{cyl}} \right) \\
 & \left. - \left(\frac{D_{cyl}}{2} - (h - t) \right) \sqrt{(h - t) \cdot D_{cyl} - (h - t)^2} \right]
 \end{aligned}$$

Éq. 147.

II. Fibres placées perpendiculairement

Le cas présent s'attache à calculer la masse d'eau minimale condensée entre deux cylindres de dimensions identiques. Contrairement à la partie précédente, les deux cylindres sont ici placés de façon perpendiculaire. De ce fait, la condensation se fera au niveau du point de contact formé par leur réunion. Pour observer la complexité de la forme du volume d'eau condensée, une modélisation a été effectuée en utilisant le logiciel Blender (modélisation, animation et rendu 3D) :

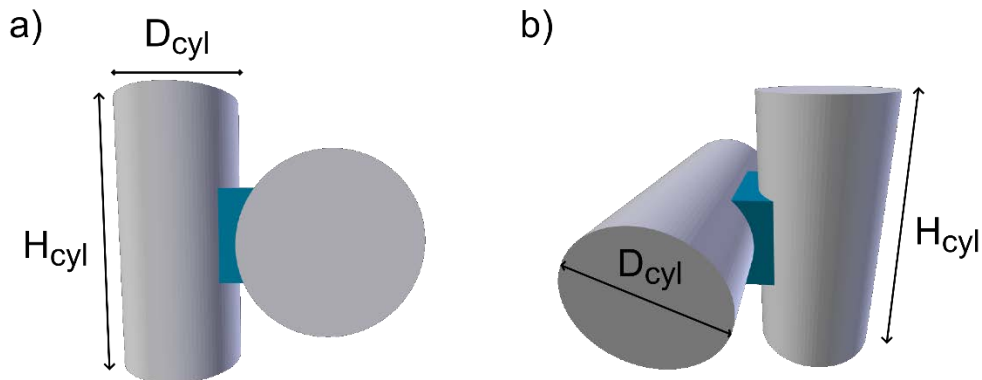


Figure 124 : Modélisation 3D du volume d'eau condensée entre deux cylindres placés perpendiculairement ((a) Vue du dessus et b) Vue de côté).

L'expression du volume d'eau condensée entre les deux cylindres a été mise au point en effectuant les mêmes hypothèses que pour deux cylindres placés parallèlement :

- Les cylindres sont non poreux.
- Les cylindres possèdent tous les mêmes dimensions (diamètre et hauteur).
- La surface du ménisque est plane (cf. partie sur les sphères).

Les deux cylindres étant positionnés de façon perpendiculaire, la quantité sorbée dépend du rayon du pore r_k ($\equiv h$) selon l'axe z , et de r , selon les axes x et y (cf. Figure 125).

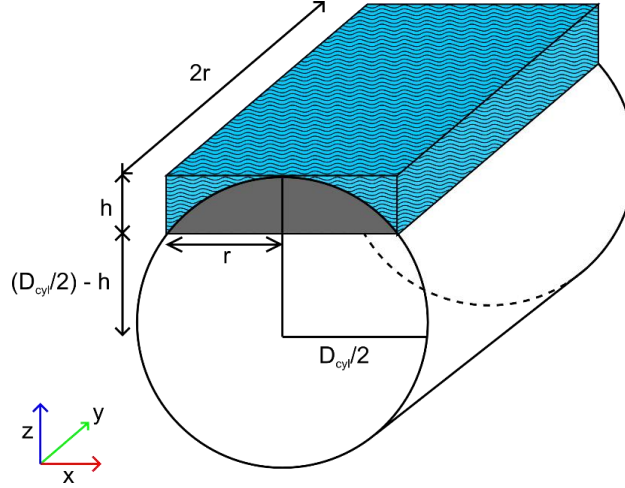


Figure 125 : Représentation du volume d'eau condensée pour un cylindre et un point de contact.

La méthode utilisée pour calculer le volume d'eau condensé entre deux cylindres perpendiculaires est la suivante :

- Nous avons basé notre raisonnement sur un seul cylindre. Le volume d'eau condensé correspond donc à la moitié du volume initial.
- Tout d'abord, nous calculons le volume du parallélépipède de largeur $2r$, de longueur $2r$ et de hauteur h (noté V_{pa} dans la suite de l'étude).
- Ensuite, nous exprimons le volume d'un fond de cuve (noté V_F) de rayon r et de longueur $2r$ (indiqué en gris sur la Figure 125).
- Nous obtenons donc le demi-volume d'eau condensé en soustrayant V_F à V_{pa} .
- Enfin, en multipliant cette valeur par deux, nous obtenons bien le volume d'eau condensé pour un point de contact.

Les équations du modèle de sorption sont les suivantes :

$$V_{eau} = 2 * V_{pa} - 2 * V_F \quad \text{Éq. 148.}$$

$$V_{pa} = 4 r^2 h \quad \text{Éq. 149.}$$

$$V_F = \frac{2r * D_{cyl}^2}{4} \left(\arccos \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) - \sqrt{\frac{2h}{D_{cyl}}} \sqrt{2 - \frac{2h}{D_{cyl}}} \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) \right) \quad \text{Éq. 150.}$$

$$\text{Avec } r = \sqrt{h D_{cyl} - h^2} \quad \text{Éq. 151.}$$

L'équation du volume d'eau condensée devient donc :

$$V_{eau} = 8r^2 h - r * D_{cyl}^2 \left(\arccos \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) - \sqrt{\frac{2h}{D_{cyl}}} \sqrt{2 - \frac{2h}{D_{cyl}}} \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) \right) \quad \text{Éq. 152.}$$

Ensuite, en divisant l'équation précédente par le volume d'un cylindre, puis par deux (pour obtenir uniquement la masse d'eau condensée pour un cylindre) nous obtenons un nombre adimensionnel permettant de calculer le volume d'eau condensée par volume d'un seul cylindre.

$$\frac{V_{eau}}{V_{cyl}} = \frac{16r^2h - 2r \cdot D_{cyl}^2}{\pi \cdot D_{cyl}^2 \cdot H_{cyl}} \left(\arccos \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) - \sqrt{\frac{2h}{D_{cyl}}} \sqrt{2 - \frac{2h}{D_{cyl}}} \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) \right) \quad \text{Éq. 153.}$$

Puis, en multipliant l'équation précédente par le nombre de coordination et par le rapport entre la masse volumique de l'eau et celle du matériau constituant le cylindre, il est possible d'exprimer la quantité d'eau condensée en kg d'eau par kg d'échantillon sec :

$$v(a_0)_{Cond} = Z_{cyl} \frac{\rho_{eau}}{\rho_{cyl}} \frac{16r^2h - 2r \cdot D_{cyl}^2}{\pi \cdot D_{cyl}^2 \cdot H_{cyl}} \left(\arccos \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) - \sqrt{\frac{2h}{D_{cyl}}} \sqrt{2 - \frac{2h}{D_{cyl}}} \left(1 - \frac{2h}{D_{cyl}} \right) \right) \quad \text{Éq. 154.}$$

Pour finir, en ajoutant la quantité d'eau adsorbée déterminée par l'équation GAB, l'égalité précédente nous donne la masse d'eau sorbée par adsorption et condensation par un amas de fibres placées perpendiculairement les unes par rapport aux autres. La correction appliquée à h due à la couche adsorbée s'applique également dans ce cas :

$$v(a_0) = \frac{v_{mG} c_G a_0 k}{(1 - k a_0)(1 + (c_G - 1)k a_0)} + Z_{cyl} \frac{\rho_{eau}}{\rho_{cyl}} \frac{16r^2(h - t) - 2r \cdot D_{cyl}^2}{\pi \cdot D_{cyl}^2 \cdot H_{cyl}} \left(\arccos \left(1 - \frac{2(h - t)}{D_{cyl}} \right) - \sqrt{\frac{2(h - t)}{D_{cyl}}} \sqrt{2 - \frac{2(h - t)}{D_{cyl}}} \left(1 - \frac{2(h - t)}{D_{cyl}} \right) \right) \quad \text{Éq. 155.}$$

III. Exemple d'application du modèle de condensation

1. Ordre de grandeur de la quantité d'eau condensée

Cette sous-partie a pour but de donner un ordre de grandeur de la quantité d'eau condensée. Nous ne prendrons pas en compte l'éventuelle correction de la couche d'eau adsorbée à la surface des fibres. En effet, la représentation du volume adsorbé nécessite la connaissance des coefficients de l'équation GAB. L'intérêt ici est de prévoir uniquement la masse d'eau condensée. Les deux modèles explicités dans les parties précédentes sont représentés (pour des cylindres en géométries parallèle et perpendiculaire).

Les données présentées dans la suite de ce paragraphe ont été obtenues à 293 K, pour différents rayons de fibres de verre (allant du nanomètre au micromètre) et pour une porosité de 0,9 (afin de s'approcher de la porosité d'un filtre). Le rapport $m_{\text{eau}}/m_{\text{fibre}}$ (exprimé en kg d'eau/kg d'une fibre sèche) a été calculé pour une gamme d'activité comprise entre 0 et 0,9.

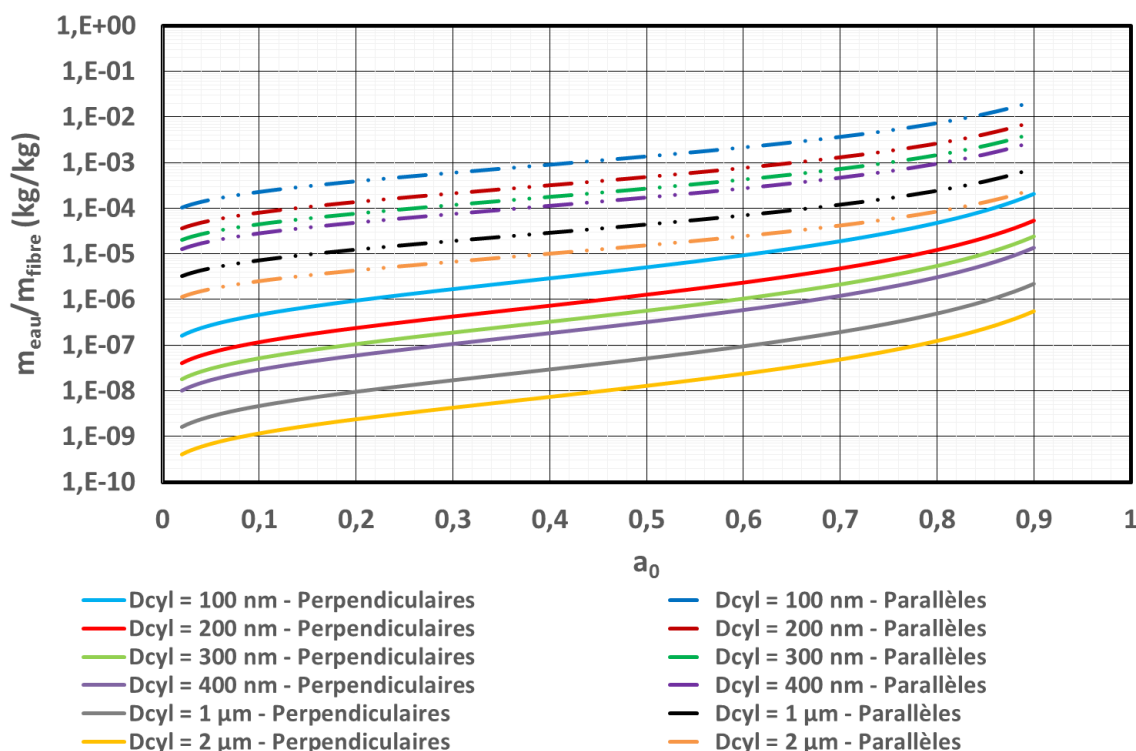


Figure 126 : Masse d'eau condensée par rapport à la masse d'une fibre pour différents rayons de fibre. Les deux géométries décrites sont présentes (parallèle et perpendiculaire).

Les données modélisées nous indiquent que la masse d'eau condensée est d'autant plus importante que le diamètre des fibres est petit comme cela a pu être mis en évidence pour le diamètre des particules primaires (cf. III.1.d.). Nous pouvons observer que pour un diamètre de fibres de 100 nm la masse d'eau condensée représente près de 0,026 % de la masse d'une fibre pour une activité de 0,9 dans le cas de cylindres placés perpendiculairement. La quantité d'eau calculée est bien entendu plus importante pour deux cylindres parallèles. En effet, pour une activité de 0,9 ; nous notons une augmentation de 2,24 % de la masse. En revanche, lorsque le rayon de la fibre atteint le micromètre, cette quantité d'eau peine à s'approcher des 0,08 %, et ce, pour la configuration géométrique la plus favorable.

Il est également important de souligner – tout comme dans le cas de sphères – que si le rayon des fibres descend en dessous de 5 nm, la validité de la loi de Kelvin peut être remise

en cause. Cependant, à l'heure actuelle, les fabricants de fibres de verre ne peuvent pas élaborer des fibres aussi fines.

2. Application à des fibres de celluloses nanométriques

Pour tester la validité du modèle AC applicable aux fibres, il est nécessaire de l'utiliser sur des fibres ayant un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. En effet, lorsque les dimensions des fibres sont micrométriques, la masse d'eau condensée devient négligeable devant la masse adsorbée. Dans ce cas, seule l'équation GAB est importante pour modéliser correctement les données expérimentales (c'est ce que nous pouvons remarquer sur l'isotherme du sachet en fibres de cellulose réalisée dans la partie II.3.a.).

Etant donné que la dimension des fibres des filtres utilisés au L.R.G.P est micrométrique, nous n'avons pas été en mesure de tester le modèle d'adsorption-condensation sur nos données expérimentales. Ainsi, le modèle AC n'a pu être vérifié que pour une isotherme de sorption réalisée par Belbekhouche (Belbekhouche et al. 2011) sur des fibres de cellulose appelée « Cellulose Microfibrillée (MCF) » par les auteurs. Les données caractéristiques de cet échantillon sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 34 : Données caractéristiques de l'échantillon de fibres de cellulose (Belbekhouche et al. 2011).

Diamètre moyen (nm)	Ecart-type (nm)	Masse volumique (kg/m ³)	Porosité (%)
52	15	1330	35

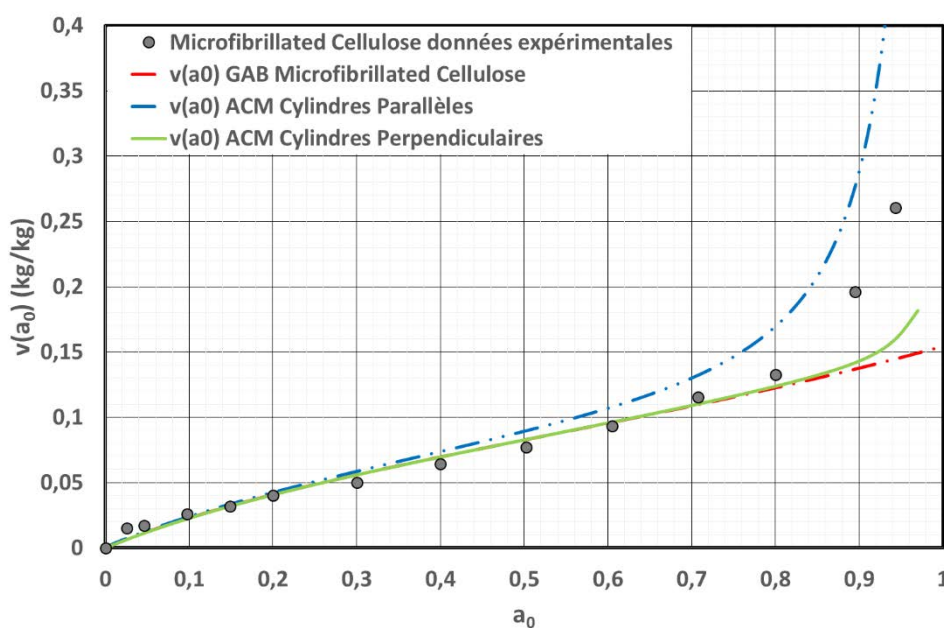


Figure 127 : Isotherme de sorption de l'eau par des fibres de celluloses à 25 °C. Comparaison entre les données expérimentales (Belbekhouche et al. 2011), le modèle GAB et le modèle développé (ACM applicable aux fibres).

La Figure 127 nous indique que le modèle GAB n'est valable que pour une activité inférieure à 0,8. Au-delà, il sous-estime nettement la quantité d'eau réellement sorbée par l'échantillon (comme dans tous les cas de sorption d'eau sur des géométries nanométriques). Au-delà de cette valeur, l'AC Model montre une augmentation rapide de la masse d'eau

sorbée. Par conséquent, nous pouvons en déduire que le phénomène de condensation capillaire devient prépondérant à partir d'une activité de 0,8 à 25 °C.

Concernant la géométrie, les fibres de celluloses ne sont bien évidemment pas toutes orientées de la même façon, de ce fait, le but du présent modèle sera d'encadrer les valeurs expérimentales, plutôt que de les représenter de façon précise.

Les valeurs des différentes constantes GAB, t et du coefficient de détermination R_c^2 sont listées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 35 : Valeurs des constantes de l'AC Model, de l'épaisseur de la couche adsorbée t et du coefficient de détermination R_c^2 pour l'échantillon MCF à 25 °C.

Modèle	v_{mG} (kg d'eau/kg d'air sec)	c_G	k	t ($a_0 = 0,5$) (Å)	R_c^2
GAB	$1,02 \cdot 10^{-1}$	5,67	0,454	2	0,868
ACM perpendiculaire					0,906
ACM parallèle					0,959

Cette annexe s'est focalisée sur l'étude de la masse d'eau condensée par un réseau de fibres. Toutes les fibres ont été supposées cylindriques de même hauteur, diamètre et non-poreuse. Les hypothèses concernant la couche adsorbée à la surface des fibres sont les mêmes que celles faites pour les sphères. En se basant sur ces considérations, deux modèles d'adsorption-condensation ont été développés. En effet, l'orientation aléatoire des fibres aurait demandée l'introduction d'un angle de contact moyen des fibres. De ce fait les deux modèles calculent les quantités d'eau maximale (pour des fibres connectées sur leur longueur) et minimale (pour des fibres connectées sur leur diamètre) sorbées.

Les résultats expérimentaux de sorption d'eau sur de la cellulose de dimension nanométrique ont été comparés aux données modélisées par les deux équations développées. Il a été mis en évidence que le modèle encadre parfaitement les données expérimentales et possède un coefficient de corrélation supérieur à celui obtenu par l'équation GAB.

La validation de ce modèle étant basée sur une seule expérience, il serait important de le tester sur d'autres fibres nanométriques (afin de tester la validité de la partie condensation et non celle du modèle GAB).

ANNEXE C : CODE SOURCE DU PROGRAMME DE TRIGONOMETRIE LASER

```
% (c) Quentin Ribeyre, LRGP, NANCY, 2014
% email : gmail (qribeyre)

% This program is free software: you can redistribute it and/or modify
% it under the terms of the GNU Lesser General Public License as published
% by
% the Free Software Foundation, either version 3 of the License, or
% (at your option) any later version.
%
% This program is distributed in the hope that it will be useful,
% but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of
% MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the
% GNU Lesser General Public License for more details.
%
% You should have received a copy of the GNU Lesser General Public License
% along with this program. If not, see <http://www.gnu.org/licenses/>.

% --- Executes on button press in run_btn.
function run_btn_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to run_btn (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see GUIDATA)

pixelSize = str2double( get(handles.pixel_size, 'String') );
laserAngle = str2double( get(handles.laser_angle, 'String') );
directory = get(handles.directory_name, 'String');
pixels_condition = str2double( get(handles.pixels_condition, 'String') );

PIXS = pixelSize; %Pixel size (1 pixel = xxx µm)
ALPHA = laserAngle; %Angle between laser and surface

waiter = waitbar( 0 , 'Please wait...' ); %Waitbar

if get(handles.jpg_radio, 'Value')
fformat = '*.jpg';
end

if get(handles.bmp_radio, 'Value')
fformat = '*.bmp';
end

%-----Loading directory-----

folder = directory;
files = struct2cell( dir ( strcat(folder, '/', fformat) ) );
files = files( 1 , 1:size(files,2) );
files_size = length(files);

%-----Pictures operations-----

for i = 1:files_size

    files( i , : ); %For example files(1) Corresponds to the first img
```



```

img = imread( files {i} ); %Reading pictures
imggray = rgb2gray( img ); %Color to Gray
bnw = imggray > pixels_condition;

%-----Barycenter calculations-----

x(i) = 0;
y(i) = 0;
[M N] = size( bnw );
totpoints = 0;

for j = 1 : M

    for k = 1 : N

        if bnw(j , k) == 1

            x(i) = x(i) + j; %Weighted sum over x
            y(i) = y(i) + k; %Weighted sum over y
            totpoints = totpoints + 1; %Total amount of points

        end

    end

end

x(i) = round( ( x(i) ) / totpoints ); %Normalisation over x
y(i) = round( ( y(i) ) / totpoints ); %Normalisation over y

%-----Laser displacement calculations-----

%[x(i),y(i)] = find(bnw,1,'first'); %First point of maximum intensity
with coordinates x(i),y(i).
if (i > 1)

    posx(i) = x(i) - x(1);
    posy(i) = y(i) - y(1);
    deppix(i) = sqrt( ( posx(i))^2 + (posy(i) )^2 ); %Laser
displacement in pixels
    x(i) = posx(i) * PIXS;
    y(i) = posy(i) * PIXS;
    dep(i) = sqrt( (x(i) )^2 + (y(i) )^2 ); %Laser displacement in µm
    DZ(i) = dep(i) * tand(ALPHA);

    if ( posy(i) > posy(1) ) %Condition to check if the cake thickness
increases or decreases

        DZ(i) = DZ(i) * (-1);

    end;

    errbar(i) = (PIXS / ( dep(i)) + tand(0.1) / (tand( ALPHA ))) *
abs(DZ(i));

    if ( isnan( errbar(i) ) )

        errbar(i) = 0;

```

```

        end

        end;

        waitbar( i / files_size );

end;

%-----Time step calculation (between 2 pictures)-----

for j = 1:files_size

    a = files(j);
    b = char(a);

    yea = str2num( b(1:4) );
    mon = str2num( b(5:6) );
    day = str2num( b(7:8) );
    hou = str2num( b(9:10) );
    min = str2num( b(11:12) );
    sec = str2num( b(13:14) );

    A(:, :, j) = [yea mon day hou min sec]; %Creating multidimensional arrays

    if ( j > 1 )

        k = j - 1;
        time_step(:, :, 1) = 0;
        time_step(:, :, j) = etime(A(:, :, j), A(:, :, k)); %Time elapsed between
two pictures
        B(j) = 0;
        B(1) = 0;
        B(j) = time_step(:, :, j) + B(k); %Total elapsed time

    end

end

end

axes(handles.plot);
plot( B, DZ, 'bx' );
errorbar( B, DZ, errbar, 'b' );
title( 'Growth of the deposit' );
ylabel( 'Height variation Z [ $\mu$ m]' );
xlabel( 'Time(s)' );
close( waiter );
XY = [B' DZ' errbar'];
set(hObject, 'UserData', XY);

results = [B' DZ' errbar'];

set(handles.results_table, 'Data', results);

% --- Executes on button press in save_plot_btn.
function save_plot_btn_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to save_plot_btn (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
[filename, pathname] = uiputfile('*.txt', 'Save vector');

if filename ~= 0

    fid = fopen( strcat(pathname, '/', filename), 'wt' );
    fprintf(fid, 'Time (s)\tDZ (µm)\tError
Bars (µm) \n===== \n');
    dlmwrite(strcat(pathname, '/', filename), get(handles.run_btn,
'UserData'), '-append', 'delimiter', '\t', 'precision', 5);

end
```

ANNEXE D : CORRECTION DE L'HUMIDITE MESUREE EN AVAL DE LA COLONNE DE MESURE

L'humidité en amont de la colonne est mesurée à une pression supérieure à celle de l'humidité relevée en aval (dû à la perte de charge occasionnée par le milieu poreux). Il convient donc d'exprimer l'humidité aval dans les mêmes conditions de pression que celle déterminée en amont de colonne.

L'air humide est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Il est donc possible d'exprimer la pression de l'air sec et celle de l'eau par la loi des gaz parfaits (l'air humide est noté AH, l'air sec : AS et la vapeur d'eau : eau) :

$$P_{AS} \cdot V = \frac{m_{AS}}{M_{AS}} \cdot R \cdot T \quad \text{Éq. 156.}$$

$$P_{eau} \cdot V = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} \cdot R \cdot T \quad \text{Éq. 157.}$$

Ensuite, en divisant l'équation 157 par la 156 et après quelques réarrangements, il est possible de faire intervenir l'humidité absolue (w) et relative (RH) du mélange :

$$\frac{RH \cdot P^\circ}{P_{AH} - RH \cdot P^\circ} = w \frac{M_{AS}}{M_{eau}} \quad \text{Éq. 158.}$$

En isolant RH , l'équation 155 devient :

$$RH = \frac{P_{AH}}{P^\circ} \cdot \frac{w \cdot M_{AS}}{M_{eau} + w \cdot M_{AS}} \quad \text{Éq. 159.}$$

En appliquant l'équation 159 en amont et en aval de colonne, le rapport entre l'humidité amont et aval est obtenu (les indices « am » et « av » correspondent respectivement à l'amont et l'aval de la colonne) :

$$\frac{RH_{am}}{RH_{av}} = \frac{P_{AHam} \cdot w_{am}}{P_{AHav} \cdot w_{av}} \cdot \left(\frac{M_{eau} + w_{av} \cdot M_{AS}}{M_{eau} + w_{am} \cdot M_{AS}} \right) \quad \text{Éq. 160.}$$

$$w = \frac{P_{eau} \cdot M_{eau}}{P_{AS} \cdot M_{AS}} \quad \text{Éq. 161.}$$

Grâce à la relation 160, nous pouvons calculer l'humidité relative en aval en connaissant l'humidité relative en amont, l'humidité absolue en amont et en aval.

De plus, si le temps de séjour de l'air dans la colonne est très faible, l'humidité absolue en amont de dépôt et celle en aval peuvent être supposées égales. Par conséquent, l'équation 160 peut être réécrite :

$$\frac{RH_{am}}{RH_{av}} = \frac{P_{AHam}}{P_{AHav}} \quad \text{Éq. 162.}$$

INFLUENCE DE L'HUMIDITE DE L'AIR SUR LA PERTE DE CHARGE D'UN DEPOT NANOSTRUCTURE

La qualité de l'air est devenue un enjeu environnemental et de santé publique majeur. Les particules présentes dans l'air peuvent être d'origine anthropique ou manufacturées et de nombreuses questions se posent encore quant à l'impact sur la santé des plus fines d'entre elles (< 100 nm). Ainsi, dans l'industrie, des systèmes de protection collectifs doivent être mis en œuvre pour protéger aussi bien les travailleurs que l'environnement. Des filtres à fibres sont généralement disposés dans les circuits de ventilation générale pour capter ces particules en suspension dans l'air. Les performances de ces media fibreux en termes d'efficacité de collecte et consommation énergétique sont relativement bien documentées lors de leur fonctionnement dans des conditions standards (humidité et température ambiantes). Cependant, peu d'études s'intéressent à l'interaction de l'humidité de l'air avec un dépôt composé de particules nanostructurées collectées par ces media filtrants et son incidence sur l'évolution de la perte de charge.

Le travail de thèse a donc consisté dans un premier temps à la mesure d'isothermes de sorption de quatre poudres nanostructurées. Un modèle semi-prédictif d'adsorption-condensation basé sur le modèle GAB et la loi de Kelvin a ensuite été proposé. La seconde partie de l'étude a permis de décrire expérimentalement la variation de perte de charge et d'épaisseur d'un milieu poreux, formé par ces mêmes particules nanostructurées, pour différentes valeurs d'humidités. Grâce à la variation d'épaisseur du milieu déterminée par trigonométrie laser et au modèle d'adsorption-condensation, la porosité pour chaque valeur d'humidité relative a pu être calculée. En incorporant les valeurs de porosité et d'épaisseur dans trois modèles de perte de charge, il a été possible de représenter de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. Enfin, une analyse rhéologique des poudres est proposée pour quantifier leur augmentation de cohésion sous humidité.

Mots-clés : milieux poreux, nanoparticules, humidité relative, perte de charge, adsorption-condensation.

INFLUENCE OF MOISTURE ON THE PRESSURE DROP OF NANOSTRUCTURED DEPOSIT

In the past decade, air quality has emerged as a major public environmental and health issue. Almost all fine particles in the air are man-made or manufactured and there are many questions regarding the impact of ultrafine (<100 nm) particles on human health. Thus, in most cases, institutions use large-scale protection equipment to protect workers. These institutions often use particulate air filters placed within the flow of general ventilation. Almost all of the available data corresponds to standard ambient air conditions. Despite this, few studies focus on the interaction of water moisture on the deposit formed by these accumulated nanoparticles and the impact on the pressure drop.

The first part of this study consists of the measurement of sorption isotherms of four nanostructured powders. A semi-predictive sorption model based on the theory of the multimolecular adsorption (described by the GAB equation) and on the capillary condensation (Kelvin's law) was developed. The second part of the study experimentally describes the thickness and pressure drop variation of a porous medium formed by these nanostructured particles for different values of humidity. Through the thickness variation of the media - determined by laser trigonometry - and adsorption-condensation model, the porosity for each humidity value has been calculated. Following this, three pressure drop models available in the literature have been modified by introducing cake thickness and porosity variation according to relative humidity. This allows us to model the experimental data for all the samples. Finally, a rheological analysis of powders is proposed to quantify the cohesion changes under moisture conditions.

Keywords: porous media, nanoparticles, relative humidity, pressure drop, adsorption-condensation.