



Développement d'un procédé super-absorbant pour la décontamination nucléaire en profondeur de matériaux poreux

Mohamed Nidal Ben Abdelouahab

► To cite this version:

Mohamed Nidal Ben Abdelouahab. Développement d'un procédé super-absorbant pour la décontamination nucléaire en profondeur de matériaux poreux. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC1026 . tel-02915305

HAL Id: tel-02915305

<https://pastel.hal.science/tel-02915305>

Submitted on 14 Aug 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat

Spécialité : Mécanique des fluides

Soutenue le 14 octobre 2019 par

Mohamed Nidal BEN ABDELOUAHAB

Développement d'un procédé super-absorbant pour la décontamination nucléaire en profondeur de matériaux poreux

Composition du jury présidé par M. Olivier Pitois :

M. Benjamin Dollet	Rapporteur
M. Ludovic Pauchard	Rapporteur
M. Philippe Coussot	Directeur de thèse
M. Olivier Pitois	Examineur
Mme Noushine Shahidzadeh-Bonn	Examineur
M. Alban Gossard	Examineur
M. Arnaud Poulesquen	Invité

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Philippe Coussot, pour son apport scientifique exceptionnel mais aussi pour sa disponibilité inconditionnelle. Le petit mail, parfois très grand, de « réflexions du dimanche matin » ainsi que nos différentes discussions vont énormément me manquer ; j'ai énormément appris à tes côtés. En référence à un célèbre documentaire footballistique sur les joueurs Ronaldo et Messi, je dirais que moi aussi, à ma manière et dans un autre domaine, « J'ai rencontré un monstre » !

Ensuite, j'aimerais remercier mon encadrant Alban Gossard pour la grande confiance qu'il m'a accordée dès le premier jour ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a donnés tout au long de cette thèse. Alban, sache que j'ai pris énormément de plaisir à te côtoyer tous les jours : au travail comme sur un terrain de foot, tu as été au top (un peu moins au foot mais bon ! ça passe). J'aimerais te remercier particulièrement pour ton soutien moral important lors des moments difficiles de cette thèse, et il y en a eu plusieurs. On s'en est plutôt bien sorti finalement, et c'est en partie grâce à toi.

Ma profonde reconnaissance s'adresse aux membres du jury pour avoir évalué mon travail de thèse. Je remercie Benjamin Dollet et Ludovic Pauchard qui ont aimablement accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et également Noushine Shahidzadeh-Bonn et Olivier Pitois d'avoir accepté d'examiner mon mémoire. Je remercie enfin Arnaud Poulesquen pour sa présence dans ce jury de thèse en tant qu'invité. L'intérêt porté à mon travail s'est reflété dans les échanges très pertinents que l'on a pu avoir ensemble à l'issue de ma soutenance, et ont montré qu'il y a encore beaucoup de chemin à explorer. Merci à vous tous.

Mes années de thèse se sont déroulées au sein de deux laboratoires différents : le LPSD à Marcoule (30) et le laboratoire Navier à Champs-sur-Marne (77). Je tiens à remercier l'ensemble des membres de ces deux belles équipes pour leur accueil, leur gentillesse, leurs conseils et leur soutien. C'était un réel plaisir pour moi de partager cette aventure avec vous. Je remercie plus particulièrement Prescillia, Sandra et Julian qui ont participé à ces travaux de thèse dans le cadre de leur stage respectif.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la participation de nombreuses personnes qui m'ont soutenu, aidé, et qui ont embelli ces trois dernières années.

Tout d'abord, j'aimerais commencer par remercier Fabien Frances (alias « Jambaaaaan Blaaaaanc ») qui a été d'une aide précieuse tout au long de ces trois années de thèse. Les très grandes quantités de matériaux cimentaires préparés peuvent en témoigner ! Merci également à Virginie Fremy, grande amatrice de cypri** (le youtubeur bien sûr), qui m'a formé à l'utilisation de la SAA (plus grand consommateur de l'eau d'Evian en France). Sans oublier de remercier Audrey Hertz pour les belles images MEB, Adrien Gerenton pour les courbes de poromercure, Pierre Venditti pour les différents montages et conseils, Pascal Antonucci pour la granulométrie laser ainsi que la scie à fil à diamant, Myriam Dunand pour l'ICP, David Hautemayou pour l'impression 3D du fameux tripode et enfin Jean-Baptiste Champenois pour son expertise sur les matériaux cimentaires.

Je remercie également très chaleureusement les différentes personnes du couloir magique à Marcoule qui m'ont accueilli et adopté avec beaucoup d'amour et de bienveillance. Je pense à ma psychologue préférée Maryline, à ma deuxième maman Karine, à l'adorable dictatrice Sophie (petite indication : vote syndicat), au porte-parole du couloir Arnaud (pour avoir répondu à mon mail), à la meilleure cavalière et spécialiste 4G Géraldine, au plus grand basketteur de sa génération Thibault et enfin à la spécialiste en mécanique automobile Leslie.

Quant au laboratoire de Navier, je ne remercierais jamais assez la petite bande de doctorants. Je pense ici à l'entrepreneur accompli Gaétan, au dangereux mafioso Francesco, au meilleur nounours Thibault, au breton alcoolique (pléonasme bien sûr) Florian, à l'ange vivant Asmaa. Je n'oublierai jamais les magnifiques moments que nous avons partagés durant ces 3 dernières années, avec une pensée particulière pour l'équitation ! Egalement un grand merci à l'ancienne génération de doctorants et en particulier Mariechou, Aymeric, Meng, Xiao, Alizée, Emmanuel, Blandine...

Ces remerciements ne peuvent se terminer sans une immense pensée pour ma petite famille : ma mère Aziza, mon père Abdeslam et mes deux sœurs Delal et Nouhaila. La réussite de cette thèse fut possible grâce à votre soutien inconditionnel et permanent. Même une thèse entière ne suffirait pas pour décrire à quel point je vous aime et à quel point je vous dois l'ensemble de mes réalisations (pas grand-chose pour l'instant mais ce n'est que le début inchallah !).

Enfin, et pour clore ce préambule, je tiens à rendre hommage à un Grand Monsieur, Stéphane Rodts, qui nous a quittés en août 2018. Stéphane, je ne pourrais jamais te remercier assez pour tout ce tu m'as appris. Ta patience, ton génie et ta pédagogie m'ont permis de prendre en main l'IRM en un temps record. Je te remercie du fond du cœur pour tout le savoir que tu m'as transmis avec énormément de passion et de bonne humeur. Tu resteras à jamais l'une des personnes qui m'ont le plus inspiré !

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART	5
I.1 Les matériaux cimentaires : une problématique pour l'industrie nucléaire	7
I.1.a Le parc nucléaire mondial et français	7
I.1.b Le cycle de vie d'une installation nucléaire	7
I.1.c Les déchets radioactifs issus de l'industrie nucléaire	8
I.1.d Le cas spécifique et complexe des matériaux cimentaires.....	9
I.1.e Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires	10
I.2 Dessalement des monuments historiques à l'aide de « compresses »	12
I.2.a Principe du dessalement d'un matériau poreux à l'aide d'une compresse	13
I.2.b Différentes formulations de compresses	14
I.2.c Efficacité de dessalement à l'aide de compresses : retours d'expérience	15
I.2.d Pour résumer	17
I.3 Transferts hydriques dans les milieux poreux	19
I.3.a Milieux poreux : Notions de base	19
I.3.b Phénomènes interfaciaux en milieux poreux	21
I.3.c Transfert de liquide en milieu poreux : Loi de Darcy	22
I.4 Imbibition spontanée des milieux poreux	24
I.4.a Dynamique de l'ascension capillaire dans un tube cylindrique :	24
I.4.b Dynamique de l'imbibition spontanée d'un milieu poreux	25
I.4.c Mise en contexte	27
I.5 Séchage des milieux poreux.....	29
I.5.a Notions de base	29
I.5.b Dynamique de séchage d'un milieu poreux indéformable	31
I.5.c Dynamique de séchage d'un milieu poreux déformable	34
I.5.d Phénomènes de transport induits par le séchage.....	35
I.5.e Mise en contexte	37
I.6 Objectifs de la thèse	39
I.7 Références bibliographiques	41
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES.....	47
II.1 Matériaux et préparation	49

II.1.a Compresses modèles	49
II.1.b Substrat modèle	50
II.1.c Composition de la solution contaminante	52
II.2 Méthodes expérimentales	52
II.2.a Granulométrie à diffraction laser.....	52
II.2.b Porosimétrie par intrusion de mercure	54
II.2.c Microscopie électronique à balayage	57
II.2.d Rhéométrie	59
II.2.e Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	61
II.2.f Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	62
II.3 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	63
II.3.a Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire	64
II.3.b Description des séquences RMN de base	69
II.3.c Principe de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)	73
II.3.d Description des séquences d'IRM	74
II.3.e Caractéristiques du spectromètre utilisé.....	77
II.4 Références bibliographiques.....	78
CHAPITRE III : IMBIBITION D'UN SUBSTRAT MODELE A PARTIR D'UNE COMPRESSE.....	79
III.1 Protocole expérimental.....	80
III.2 Résultats et discussions	82
III.2.a Etat d'équilibre	85
III.2.b Dynamique de l'imbibition	94
III.3 Synthèse du chapitre	104
III.4 Références bibliographiques	105
CHAPITRE IV : SECHAGE DES SYSTEMES COMPRESSE/SUBSTRAT.....	107
IV.1 Protocole expérimental.....	108
IV.2 Séchage des compresses.....	109
IV.2.a Comresse à base de kaolin.....	109
IV.2.b Comresse à base de cellulose	111
IV.2.c Discussion :.....	117
IV.3 Séchage des systèmes compresse/substrat	122
IV.3.a Comresse KE 1-1 / EBV 65 µm.....	123
IV.3.b Comresse CE 1-12 / EBV 65 µm.....	127
IV.3.c Discussion	132

IV.4 Synthèse du chapitre	136
IV.5 Références bibliographiques	137
CHAPITRE V : APPLICATION A LA DECONTAMINATION DU SUBSTRAT MODELE.....	139
V.1 Sorption de césium inactif (^{133}Cs) sur les billes de verre.....	140
V.1.a Protocole expérimental.....	140
V.1.b Résultats et discussions	143
V.1.c Conclusion	146
V.2 Tests de décontamination : protocoles expérimentaux	147
V.2.a Contamination du substrat modèle	147
V.2.b Décontamination du substrat modèle	148
V.2.c Evaluation de l'efficacité de décontamination	149
V.3 Résultats et discussions	150
V.3.a Effet de la formulation de la compresse	150
V.3.b Effet de la concentration en Cs de la solution de contamination	157
V.4 Synthèse du chapitre	158
V.5 Références bibliographiques.....	159
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	161
ANNEXE 1 : PROTOCOLE DE DISSOLUTION D'UNE COMPRESSE A BASE DE KAOLIN.....	167

Introduction générale

Au cours de la prochaine décennie, le parc nucléaire mondial devrait connaître une forte expansion. Le nombre croissant des installations nucléaires et l'accès de nouveaux pays au nucléaire civil témoigne d'une démocratisation de l'énergie nucléaire mais appelle de ce fait à redoubler d'efforts dans la maîtrise de la sûreté. L'acceptation des nouvelles générations passe aussi par la bonne gestion du passé et notamment du démantèlement maîtrisé de la première génération d'installations nucléaires.

Dans le cadre des opérations d'assainissement et de démantèlement d'installations nucléaires (industrielles, civiles ou militaires), diverses opérations de décontamination sont nécessaires. On distingue alors deux types de procédés de décontamination : la décontamination des effluents, qui concerne le traitement des liquides, et la décontamination des solides, qui correspond au traitement de différents types de surface (principalement les métaux et les bétons). Une des problématiques principales rencontrées dans le domaine de la décontamination des solides concerne le traitement des matériaux cimentaires. En effet, les matériaux cimentaires sont particulièrement difficiles à décontaminer car les contaminants ont tendance à s'incorporer et diffuser dans les structures poreuses. On trouve ainsi des matériaux cimentaires contaminés par des radioéléments (Cs, U, Co, Sr...) en profondeur sur quelques millimètres voire centimètres. Les procédés de décontamination de matériaux poreux utilisés de nos jours (mécaniques, chimiques...) présentent de nombreuses limites liées à la complexité de leur mise en place, leur coût parfois élevé, les faibles efficacités obtenues ou encore la grande quantité de déchets générés. C'est pourquoi, de nombreux travaux de recherche sont toujours portés aujourd'hui sur le développement de procédés innovants permettant une décontamination efficace des matériaux cimentaires. Ces procédés se voudront simples à mettre en œuvre et devront générer un volume de déchets secondaires minimal et facile à traiter. Tous les enjeux relatifs au développement d'un procédé de décontamination sont également à prendre en compte tels que, par exemple, les coûts engendrés ou l'exposition des travailleurs durant les opérations.

En ce sens, cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ayant pour objectif de proposer un nouveau procédé de décontamination de matériaux poreux, et en particulier de matériaux cimentaires, capable d'assurer l'extraction des contaminants présents en profondeur dans les pores du matériau. Au vu des différents objectifs et contraintes de ce projet, l'orientation choisie dans ce travail consiste à étudier un procédé basé sur l'utilisation de « compresses ». La méthode des compresses est une technologie utilisée aujourd'hui principalement dans le domaine de la restauration du patrimoine architectural, notamment pour effectuer des opérations de dessalement de matériaux poreux tels que des pierres ou des briques. Une

compresse se présente sous la forme d'une pâte humide que l'on applique directement sur la surface du matériau poreux à traiter et qui permet d'extraire les sels incorporés dans ses pores en profondeur (quelques millimètres voire centimètres). Ce procédé est principalement basé sur un premier transfert d'eau depuis la compresse humide vers le matériau poreux (imbibition du substrat) qui permet de solubiliser les sels initialement présents dans les pores du matériau. Puis, un deuxième transfert d'eau depuis le matériau poreux vers la compresse, engendré par le séchage du système compresse/substrat, transporte les sels par advection vers la pâte permettant ainsi de dessaler le substrat.

La transposition de ce procédé pour la décontamination nucléaire de matériaux cimentaires passe cependant par un travail de compréhension des mécanismes physiques qui contrôlent les différentes phases du procédé. En effet, la majorité des études réalisées dans le cadre du dessalement de matériaux poreux se focalise sur l'évaluation, au cas par cas, de l'efficacité de dessalement des compresses et peu de travaux se sont intéressés à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'opération. Or, l'efficacité de ce procédé dépend fortement de plusieurs paramètres (formulation de la compresse, nature du substrat, nature des sels, protocole d'application, environnement de séchage...), empêchant à l'heure actuelle l'émergence de tendances générales. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier dans ces travaux des systèmes modèles, composés de compresses modèles (à base de kaolin ou de fibres de cellulose) appliquées sur la surface d'un substrat modèle (empilement de billes de verre). Nous avons ainsi cherché à comprendre le déroulement de ce procédé dans son intégralité, c'est-à-dire depuis l'application de la compresse sur le substrat jusqu'à l'évaluation de l'efficacité de décontamination, en s'intéressant plus particulièrement aux transferts hydriques impliqués.

Ce manuscrit est organisé en 5 chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à l'état de l'art des différents sujets que regroupent ce travail. Tout d'abord, le contexte nucléaire général de l'étude est présenté, particulièrement concernant la décontamination des matériaux cimentaires. Puis, la technique de dessalement de matériaux poreux utilisant des compresses est décrite en détaillant son principe et ses applications. Enfin, les principes physiques généraux intervenant lors des différentes phases du procédé (imbibition et séchage des milieux poreux) sont exposés.

Dans le chapitre 2, l'ensemble des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse est présenté. Ces matériaux sont ensuite caractérisés grâce à différentes méthodes expérimentales exposées dans ce deuxième chapitre. Finalement, un focus particulier est réalisé sur l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) du fait de son utilisation intensive au cours de ces travaux afin de suivre les transferts hydriques à l'intérieur des systèmes étudiés.

Dans le chapitre 3, la première phase du procédé est étudiée, à savoir l'imbibition du substrat à partir d'une compresse. Les transferts d'eau ayant lieu depuis une compresse humide (pâte déformable) vers un substrat modèle initialement sec ont été quantifiés par IRM et les mécanismes physiques mis en jeu ont été identifiés et décrits. L'atteinte d'un état d'équilibre à

la fin du processus d'imbibition a été observée, définissant par cette occasion l'état de saturation de chaque composant du système suite à la première phase du procédé. Dans un second temps, la dynamique d'imbibition a été étudiée et une première approche de modélisation, permettant de décrire de manière satisfaisante ce processus d'imbibition original, a été proposée.

La deuxième phase du procédé, à savoir le séchage des systèmes compresse/substrat, est par la suite abordée au sein d'un quatrième chapitre. Le séchage des compresses seules a tout d'abord été étudié afin d'identifier les différents mécanismes impliqués. Ensuite, les compresses ont été appliquées à la surface d'un substrat modèle initialement saturé en eau et le séchage de ces systèmes complexes est décrit. Ces travaux nous ont permis de décrire la dynamique de séchage observée mais également d'identifier les mécanismes physiques responsables du transfert d'eau depuis le substrat vers la compresse lors du séchage des systèmes compresse/substrat.

Finalement, le chapitre 5 est consacré à l'évaluation des efficacités de décontamination obtenues avec nos systèmes modèles compresse/substrat suite à la contamination préalable du substrat par du césium inactif (^{133}Cs). Les résultats obtenus dans les chapitres précédents concernant la compréhension des transferts hydriques lors des deux principales phases du procédé ont ainsi été couplés avec les efficacités de décontamination déterminées.

Chapitre I : État de l'art

Sommaire

I.1 Les matériaux cimentaires : une problématique pour l'industrie nucléaire	7
I.1.a Le parc nucléaire mondial et français	7
I.1.b Le cycle de vie d'une installation nucléaire	7
I.1.c Les déchets radioactifs issus de l'industrie nucléaire	8
I.1.d Le cas spécifique et complexe des matériaux cimentaires	9
I.1.e Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires	10
I.1.e.i Les procédés mécaniques	11
I.1.e.ii Les procédés chimiques	11
I.1.e.iii Les procédés électrochimiques	12
I.1.e.iv Conclusion	12
I.2 Dessalement des monuments historiques à l'aide de « compresse ».....	12
I.2.a Principe du dessalement d'un matériau poreux à l'aide d'une compresse	13
I.2.b Différentes formulations de compresse	14
I.2.c Efficacité de dessalement à l'aide de compresse : retours d'expérience	15
I.2.d Pour résumer	17
I.3 Transferts hydriques dans les milieux poreux.....	19
I.3.a Milieux poreux : Notions de base	19
I.3.a.i La Porosité	19
I.3.a.ii La Tortuosité	19
I.3.a.iii La Surface spécifique	20
I.3.a.iv La Saturation	20
I.3.a.v La Teneur en eau.....	20
I.3.b Phénomènes interfaciaux en milieux poreux	21
I.3.c Transfert de liquide en milieu poreux : Loi de Darcy	22
I.4 Imbibition spontanée des milieux poreux.....	24
I.4.a Dynamique de l'ascension capillaire dans un tube cylindrique :	24
I.4.b Dynamique de l'imbibition spontanée d'un milieu poreux	25
I.4.c Mise en contexte	27
I.5 Séchage des milieux poreux	29
I.5.a Notions de base	29
I.5.a.i Humidité relative	29
I.5.a.ii Taux d'évaporation : Loi de Fick.....	29

I.5.a.iii Séchage convectif d'un milieu poreux : Taux de séchage.....	30
I.5.a.iv Transferts capillaires induit par le séchage d'un milieu poreux.....	30
I.5.b Dynamique de séchage d'un milieu poreux indéformable	31
I.5.c Dynamique de séchage d'un milieu poreux déformable	34
I.5.d Phénomènes de transport induits par le séchage	35
I.5.e Mise en contexte	37
I.6 Objectifs de la thèse.....	39
I.7 Références bibliographiques	41

I.1 Les matériaux cimentaires : une problématique pour l'industrie nucléaire

I.1.a Le parc nucléaire mondial et français

Le parc nucléaire mondial est constitué de 437 réacteurs en fonctionnement répartis dans 30 pays (Figure 1). Aujourd'hui, les perspectives d'évolution de l'industrie nucléaire restent croissantes, notamment portées par les pays en voie de développement.

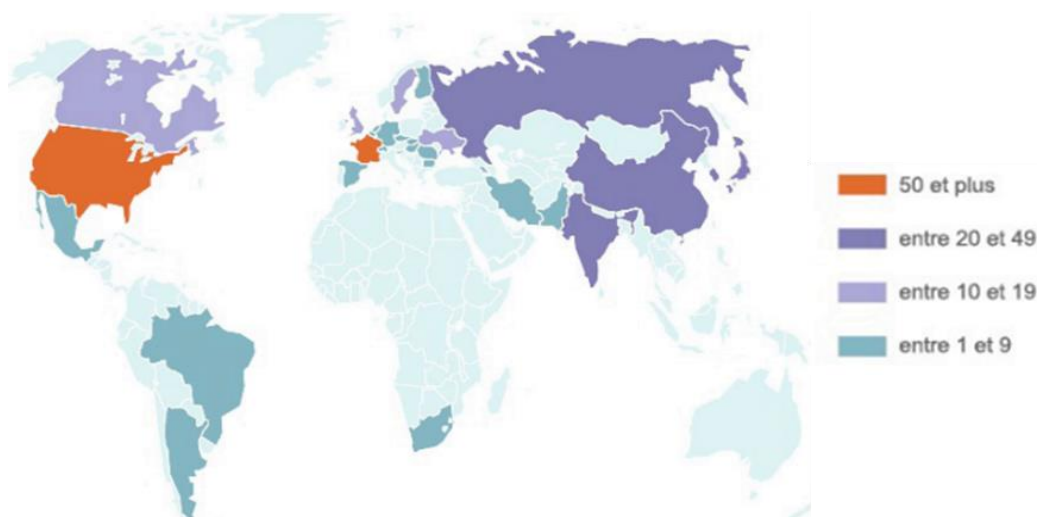


Figure 1 : Nombre de réacteurs nucléaires par pays en 2015, d'après [1].

Fort de ses 58 réacteurs de différents niveaux de puissance (de 900 à 1450 MW), le parc nucléaire français est le plus important à l'échelle mondiale derrière celui des États-Unis (99 réacteurs). Ce parc, d'une capacité totale de 63 GW, couvre environ 80% de la production totale d'électricité en France [1].

I.1.b Le cycle de vie d'une installation nucléaire

Le cycle de vie d'une installation nucléaire comporte deux grandes périodes : la phase d'exploitation et la phase de démantèlement (Figure 2).

En France, les centrales nucléaires sont conçues pour être exploitées pendant au moins 40 ans. Durant toute cette période, différentes opérations de maintenance sont réalisées afin de s'assurer du bon fonctionnement des réacteurs. Une fois la période d'exploitation terminée, il s'ensuit un processus de démantèlement. Le terme démantèlement couvre l'ensemble des activités réalisées après la mise à l'arrêt définitif d'une installation nucléaire. Celles-ci comprennent le démontage des équipements, l'assainissement des locaux, la destruction éventuelle des bâtiments, l'assainissement des sols, le conditionnement, l'élimination des déchets...

De nombreuses centrales nucléaires françaises devant atteindre la fin de leur période d'exploitation au cours de la vingtaine d'années à venir, le sujet de leur démantèlement retient de plus en plus l'attention des pouvoirs publics, des autorités réglementaires et des exploitants privés. Les travaux de démantèlement des centrales nucléaires ont ainsi provoqué une

intensification générale des activités industrielles, réglementaires et stratégiques dans ce domaine au cours des dernières années.

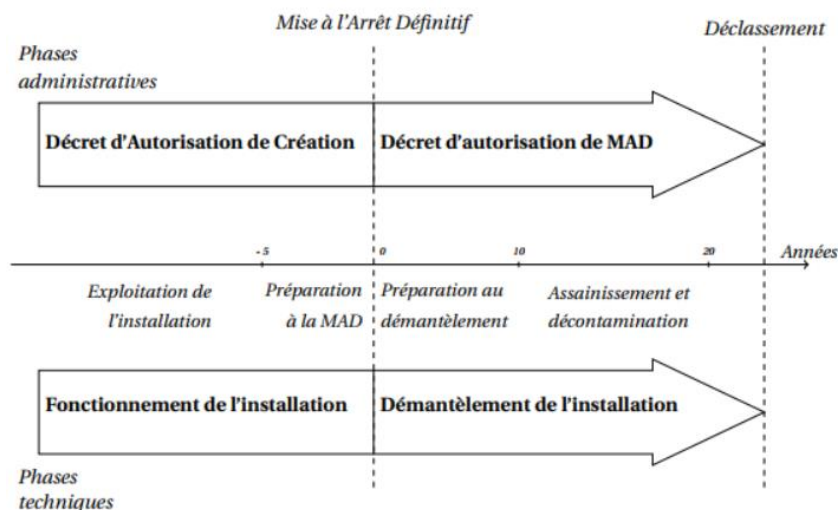


Figure 2 : Cycle de vie d'une installation nucléaire, d'après [2].

I.1.c Les déchets radioactifs issus de l'industrie nucléaire

Les chantiers de démantèlement d'installations nucléaires, mais également les opérations de maintenance au sein d'installation en activité, engendrent un volume important de déchets radioactifs. Selon l'Union européenne [3], on considère comme déchet radioactif « toute matière contenant des radionucléides ou contaminée par des radionucléides et pour laquelle aucune utilisation n'est prévue ». La radioactivité d'un déchet radioactif est caractérisée par deux paramètres :

- L'intensité de l'activité nucléaire, mesurée en Becquerel (unité correspondant à une désintégration du noyau atomique par seconde).
- La période radioactive qui représente le temps nécessaire pour que la radioactivité de l'élément ait été réduite de moitié.

La caractérisation des déchets radioactifs permet de distinguer les catégories suivantes : les déchets de haute activité (HA), les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL), les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL), les déchets de faible activité et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), les déchets de très faible activité (TFA) et les déchets à vie très courte. La classification de ces déchets et leur mode de stockage, recommandé par l'ASN et employé par l'ANDRA, sont résumés dans le Tableau 1.

		Déchets dits à vie très courte contenant des radioéléments de période < 100 jours	Déchets dits à vie courte dont la radioactivité provient principalement des radioéléments de période < 31 ans	Déchets dits à vie longue contenant majoritairement des radioéléments de période > 31 ans
Centaines Bq/g Millions Bq/g Milliards Bq/g	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production	Recyclage ou stockage dédié en surface (installation de stockage du centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage de l'Aube)	
	Faible activité (FA)	puis élimination dans les filières de stockage dédiées aux déchets conventionnels	Stockage de surface (centre de stockage des déchets de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)	Non applicable ¹	Stockage en couche géologique profonde (en projet dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

¹Les déchets de haute activité à vie très courte n'existent pas.

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs, d'après [2].

I.1.d Le cas spécifique et complexe des matériaux cimentaires

Parmi les différents déchets radioactifs engendrés au cours d'opérations de démantèlement des installations nucléaires, le traitement des matériaux cimentaires présente un défi majeur. En effet, les déchets cimentaires sont produits en volume important et leur décontamination est très complexe du fait de l'incorporation des radionucléides dans leurs structures poreuses et de l'importante réactivité chimique du ciment avec les contaminants pouvant engendrer leur rétention sur des sites spécifiques.

Une étude publiée par le « National Research Council » aux Etats-Unis [4] présente les principaux radionucléides qui contaminent les matériaux cimentaires (Figure 3). Les radionucléides les plus fréquents dans les matériaux cimentaires sont ainsi le césium, l'uranium, le cobalt et le strontium.

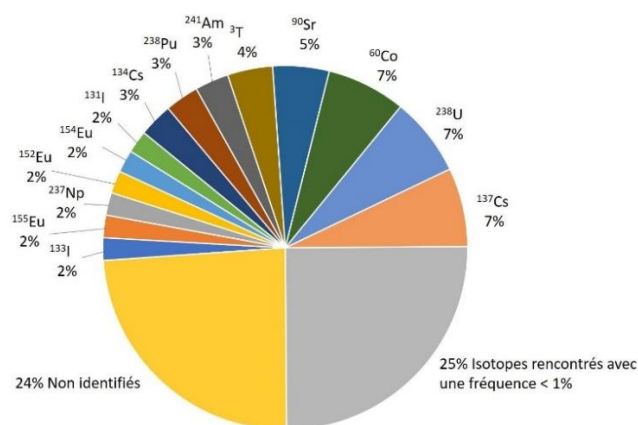


Figure 3 : Fréquences de détection des isotopes dans les matériaux cimentaires [4].

Deux principaux mécanismes sont responsables de la contamination des matériaux cimentaires : l'activation neutronique et le transfert des contaminants.

➤ L'activation neutronique

L'activation neutronique est le processus par lequel un flux neutronique induit de la radioactivité dans les matériaux qu'il traverse. Les matériaux constitutifs des installations nucléaires, tels que les bétons, subissant des irradiations neutroniques prolongées, vont par conséquent générer des produits d'activation par capture neutronique, c'est-à-dire par capture d'un neutron par un noyau sans qu'il y ait désintégration de ce dernier. Le nucléide alors formé, plus lourd, est radioactif et sa période radioactive peut prendre des valeurs très variées, depuis quelques fractions de secondes jusqu'à de nombreuses années.

➤ Transferts des radionucléides

Contrairement à l'activation neutronique, le transfert des radionucléides peut se faire à partir de la surface libre du matériau suite à la mise en contact avec un effluent liquide contaminé. En effet, les contaminants présents dans l'effluent en contact direct avec le matériau cimentaire vont être transportés depuis l'interface (surface libre) vers l'intérieur du matériau. Ce transport est généralement assuré par la diffusion des radionucléides (dû aux gradients de concentration en radionucléides entre l'intérieur et l'extérieur du matériau) ainsi que par advection (les radionucléides sont transportés à l'intérieur du matériau par des écoulements capillaires).

Ainsi, l'incorporation de radionucléides en profondeur, sur quelques millimètres voire centimètres (Figure 4), dans les structures poreuses complique considérablement les opérations d'assainissement.

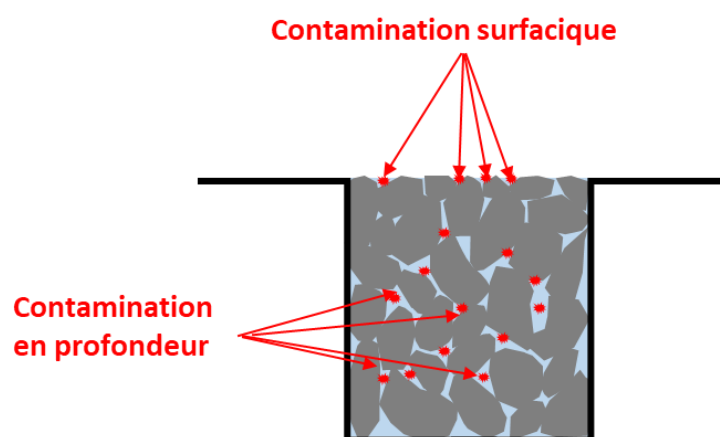


Figure 4 : Illustration de la contamination en profondeur d'un matériau cimentaire.

I.1.e Les procédés de décontamination des matériaux cimentaires

Différents procédés de décontamination de matériaux cimentaires ont été proposés pour faire face à cette problématique complexe.

I.1.e.i Les procédés mécaniques

Les procédés mécaniques sont basés sur des techniques de découpe, grenailage ou arasage. Ils consistent à découper ou éroder plusieurs couches du matériau cimentaire (à partir de sa surface libre) jusqu'à atteindre une profondeur à partir de laquelle la structure poreuse du matériau n'est plus contaminée. Un traitement thermique est parfois utilisé pour améliorer l'efficacité des procédés mécaniques. En effet, l'utilisation de chalumeaux ou lasers permet de fragiliser le béton en surface facilitant ainsi sa découpe. Bien que ces procédés soient peu coûteux et relativement simples à mettre en œuvre, ils s'avèrent très fastidieux et pénibles pour les travailleurs, dégradent la structure du matériau et engendrent un volume de déchets important.



Figure 5 : Décontamination nucléaire d'un mur en béton par voie mécanique, d'après [5].

I.1.e.ii Les procédés chimiques

Les procédés chimiques utilisent des solutions acides, basiques et/ou oxydantes qui sont pulvérisées sur les matériaux contaminés afin de corroder la surface sur quelques microns et d'en extraire la contamination. Ce type de procédé génère par conséquent un volume d'effluents contaminés très important et qu'il va falloir traiter dans un second temps. Afin d'améliorer leur efficacité et de diminuer le volume de déchets secondaires, ces solutions peuvent être intégrées au sein de gels [6][7] ou de mousses de décontamination [8]. Il existe notamment des gels spécifiques, dits « aspirables », pour la décontamination surfacique des bétons. Ces gels, dont le concept d'emploi est décrit Figure 6, sont pulvérisés sur la surface contaminée et adhèrent aux parois sans couler. On permet ainsi un contact prolongé entre le contaminant et l'actif de décontamination. Finalement, le gel sèche, se fracture, et produit des résidus secs non-pulvérulents contenant la contamination et facilement récupérables. Cependant, ce traitement ne permet qu'une décontamination surfacique. En effet, des telles techniques reposent sur la corrosion du matériau sur quelques microns. Ainsi, les contaminants incrustés en profondeur dans les pores du matériau cimentaire ne peuvent pas être récupérés par ce type de procédé.

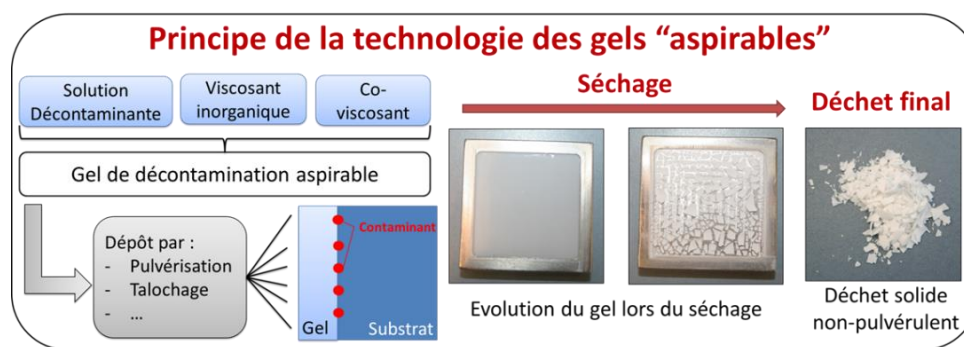


Figure 6 : Principe de la décontamination surfacique par les gels de décontamination.

I.1.e.iii Les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont basés sur l'électro-migration de la contamination ionique au sein du matériau grâce à la mise en place d'électrodes et l'application d'un courant [9][10]. En effet, la sollicitation électrique des armatures des bétons accélère la migration des contaminants vers l'extérieur des structures. Or, les procédés électrochimiques d'assainissement des bétons dans l'industrie du nucléaire sont encore au stade du développement. Ils ciblent en priorité les contaminations profondes par électro-migration de la contamination ionique dans les bétons [2]. Néanmoins, ce type de technique possède un coût de revient assez élevé et demande des moyens de mise en œuvre relativement conséquents.

I.1.e.iv Conclusion

La liste des procédés de décontamination de matériaux cimentaires présentée dans cette partie est non exhaustive et d'autres techniques sont citées dans la littérature (jet d'azote liquide à haute pression [11], ablation par laser [12]...). Différents critères sont alors pris en considération pour évaluer l'efficacité de ces procédés : le facteur de décontamination (FD) qui correspond au rapport entre l'activité initiale et l'activité finale du matériau à décontaminer, la durée de l'opération de décontamination et donc l'exposition des travailleurs à la contamination, le volume de déchets secondaires générés, mais également le coût global du procédé.

A ce jour, aucun de ces procédés de décontamination des matériaux cimentaires ne donne pleinement satisfaction. C'est pourquoi les recherches sont toujours actives sur cette problématique afin de développer des procédés innovants permettant d'améliorer le rendement et la sûreté de ces procédés et de diminuer les déchets engendrés [13].

I.2 Dessalement des monuments historiques à l'aide de « compresses »

D'une manière générale, la problématique de décontamination des matériaux cimentaires peut être considérée analogue au dessalement des monuments historiques. En effet, les matériaux de construction classiques des monuments historiques (pierre, brique, mortier...) subissent une dégradation importante à cause de la cristallisation de sels à l'intérieur de leur réseau poreux. Par conséquent, les sels incrustés en profondeur dans ces matériaux doivent être

extraits (dessalement), au risque de dégrader leur façade. Dans le domaine de la restauration du patrimoine architectural [14], l'une des méthodes les plus prometteuses, ayant notamment fait l'objet d'un important projet européen « Desalination » [15], consiste à utiliser des « compresse » pour extraire les sels de matériaux poreux.

I.2.a Principe du dessalement d'un matériau poreux à l'aide d'une compresse

Une compresse se présente sous la forme d'une pâte qui est directement appliquée à la surface du matériau à traiter et qui permet d'extraire les sels incorporés au sein des structures poreuses. Le plus grand avantage de cette méthode de dessalement est sa simplicité de mise en œuvre ainsi que le faible volume de déchets secondaires générés.



Figure 7 : Illustration de l'application d'une compresse pour le dessalement de monuments historiques.

La Figure 8 représente schématiquement le principe de fonctionnement d'une compresse :

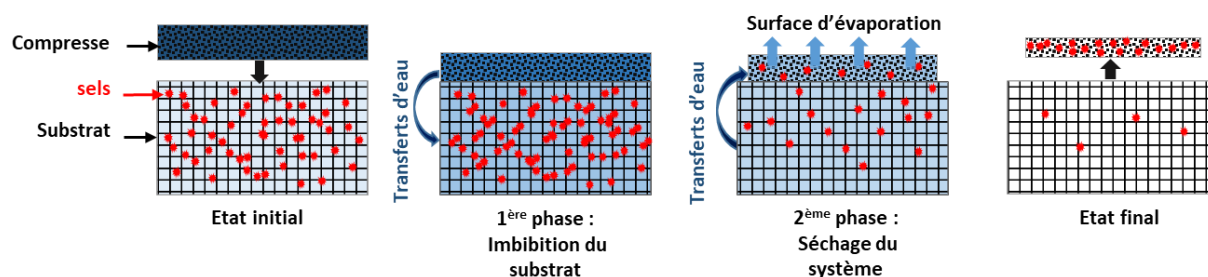


Figure 8 : Les différentes phases du procédé de dessalement à l'aide d'une compresse. Le bleu présente le degré de saturation en eau du matériau : plus le matériau est bleu, plus il est saturé en eau.

Deux principales phases peuvent être distinguées :

- 1^{ère} phase : **l'imbibition du substrat**. Suite à l'application de la compresse (pâte humide) sur la surface du substrat initialement sec, l'eau présente dans la compresse est transférée vers le substrat sous l'action des effets capillaires (voir I.4.b). La compresse joue à ce moment le rôle d'un réservoir d'eau qui permet de mouiller, voire saturer les pores du substrat. Par conséquent, les contaminants incorporés dans le réseau poreux vont pouvoir être solubilisés dans l'eau transférée au substrat.

- 2^{ème} phase : **le séchage du système**. Au cours du séchage du système compresse/substrat, un transfert d'eau est créé depuis le substrat poreux vers la surface libre (compresse) sous l'effet des forces de rééquilibrage capillaire (voir I.5.b). Par conséquent, les contaminants vont être transportés par cet écoulement (transport par advection) depuis le substrat vers la compresse et finalement se trouver piégés dans cette dernière.

Notons ici que les contaminants peuvent aussi être transportés par diffusion depuis le substrat vers la compresse. En effet, l'eau transférée au substrat (lors de la 1^{ère} phase) va se charger en sels suite à leur solubilisation, contrairement à l'eau restant dans la compresse. Ainsi, le gradient de concentration en sel, créé dans le système compresse/substrat, est à l'origine de ce transport par diffusion. En revanche, ce mode de transport n'est pas privilégié par la technique de dessalement à l'aide de compresse. En effet, la diffusion des sels dans la structure poreuse du système est généralement extrêmement lente. De plus, un bon transport par diffusion nécessite un renouvellement de la compresse à plusieurs reprises afin de conserver un fort gradient de concentration, générant ainsi une importante quantité de déchets et une mise en œuvre fastidieuse [16]. Par conséquent, c'est le transport des sels par advection lors du séchage du système (2^{ème} phase) qui sera le point clé du procédé.

I.2.b Différentes formulations de compresses

Un sondage, réalisé dans le cadre du projet européen « Desalination » [15] auprès des différents utilisateurs de compresses de dessalement, présente les différents matériaux utilisés pour leur formulation (Figure 9).

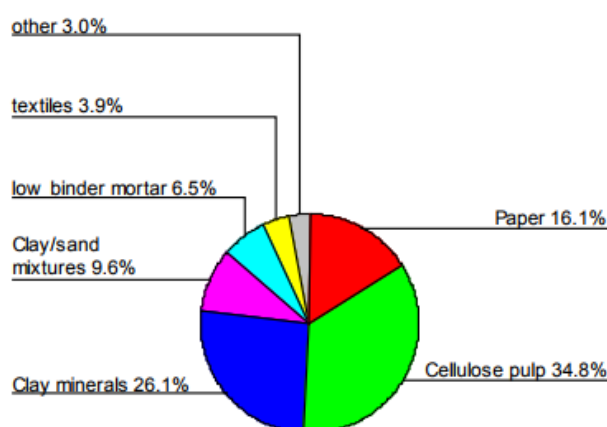


Figure 9 : Les différents matériaux utilisés pour la préparation de compresses de dessalement, d'après [17].

Les compresses peuvent être des systèmes mono ou multi-composants (sans compter l'eau comme composant) et sont principalement constituées de composés cellulosiques et/ou d'argiles :

- Les composés cellulosiques historiquement utilisés dans les compresses se présentent sous la forme de fibres (fibres de cellulose, ouate de coton...) ou de feuilles (papier filtres...). Ces composés sont appréciés pour leur grande capacité d'absorption d'eau ainsi que leur facilité d'application. Cependant, cette capacité d'absorption élevée est contrebalancée par une faible rétention d'eau ainsi qu'un faible pouvoir de succion justifié par la structure de pores de la cellulose, qui sont relativement gros en comparaison avec une argile [18].
- Les argiles les plus souvent utilisées dans les compresses sont le Kaolin, la Sépiolite et la Bentonite. Le principal but de l'utilisation d'argiles dans les compresses est d'améliorer leur capacité de succion d'eau. En effet, les petites tailles de pores des compresses à base d'argiles mentionnées dans la littérature [18] leur confèrent une bonne capacité de pompage de l'eau par capillarité. De plus, les bonnes propriétés d'adhérence de ces compresses leur permettent d'assurer un bon contact entre le substrat et la compresse améliorant ainsi le rendement du dessalement [16].

On peut également noter que d'autres matériaux peuvent être ajoutés aux compresses (plutôt sous forme d'adjuvants et non de composés principaux) tels que des granulats inertes (sable ou billes de verres à porosité ouverte) et différents additifs (biocides, tensioactifs...) afin d'améliorer leur performance [18].

I.2.c Efficacité de dessalement à l'aide de compresses : retours d'expérience

Cette partie présente quelques retours d'expérience issus d'opérations de dessalement réalisées à l'aide de compresses. A noter que la plupart des études évaluant l'efficacité d'un procédé de dessalement compare les compresses selon leur efficacité de dessalement ED défini comme :

$$ED = \frac{\text{Quantité de sels extraite du substrat}}{\text{Quantité de sels initiale dans le substrat}} \quad (1.1)$$

Dans le cadre du projet européen « Desalination » [15], la cathédrale Saint Philibert (Dijon, France) a été choisie pour comparer l'efficacité de dessalement de 5 compresses après une seule application [19]. Les différentes compresses ont été testées sur deux murs de la cathédrale principalement composés de calcaire et de mortier. Ces murs sont caractérisés par une faible porosité (5,7 %) et une distribution de taille des pores entre 0,01 μm et 0,1 μm principalement centrée autour de 0,03 μm . Les compresses sont préparées à base d'argile (kaolin ou bentonite), de fibres de cellulose de différentes tailles, de sable et de particules de silice. Les compresses ont été appliquées manuellement sur les murs et laissées sécher à l'air libre ($T \approx 12^\circ\text{C}$ et $HR \approx 70\%$) pendant 5 mois. Les différentes efficacités de dessalement obtenues sont présentées dans la figure ci-dessous en fonction de la nature des sels extraits.

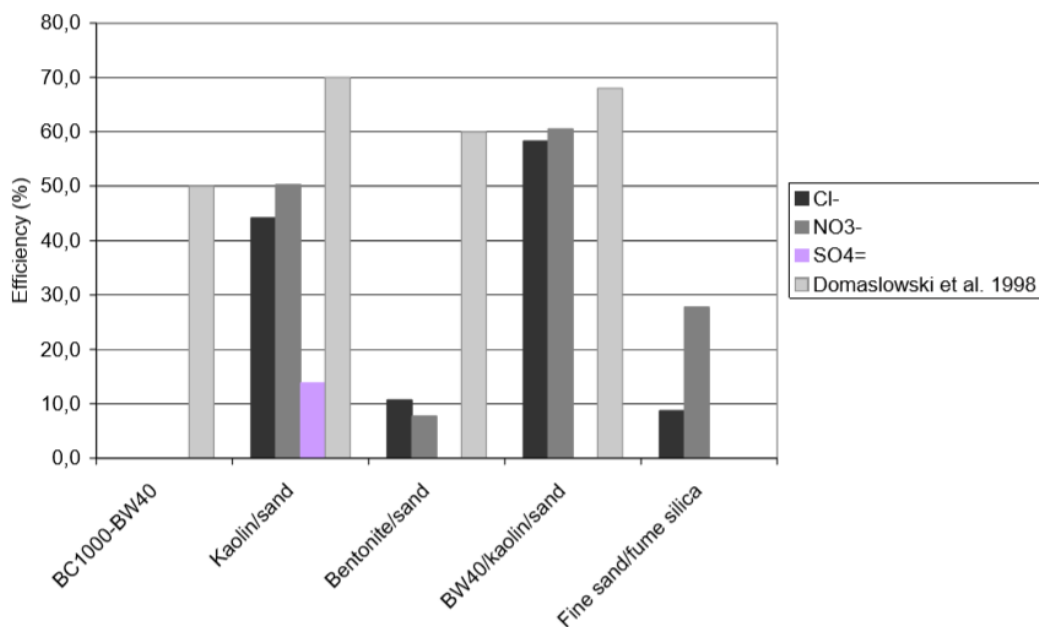


Figure 10 : Effet de la formulation d'une compresse sur l'efficacité de dessalement de la cathédrale Saint Philibert, d'après [19].

Les résultats obtenus ont montré que les compresses à base de kaolin présentent des meilleures efficacités de dessalement (~50%) par rapport aux compresses à base de fibres de cellulose où l'efficacité de dessalement est presque nulle. Cette même tendance a été observé par Domaslowski et ses collaborateurs [20] qui ont évalué l'efficacité de dessalement de structures en brique grâce à différentes formulations de compresses. Malheureusement, la nature des sels extraits lors de ces tests n'a pas été précisée. Cependant, les données publiées [20] ont montré qu'une meilleure efficacité de dessalement a été obtenue avec les compresses à base de kaolin et les compresses mixtes kaolin-sable-cellulose, contrairement aux compresses à base de fibres de cellulose (BC1000 et BW40) où une efficacité d'environ 50% a été mesurée.

Ces résultats ont été expliqués par la différence de distribution de taille des pores entre les compresses et le substrat à traiter. En effet, la distribution de taille des pores de la compresse à base de kaolin se chevauche avec celle du substrat favorisant l'absorption par capillarité, contrairement à la compresse à base de cellulose qui ne contient que des pores de taille supérieure à ceux du substrat (voir Figure 11). De plus, la forme des pores ainsi que l'arrangement des grains dans la compresse peuvent aussi influencer l'efficacité de dessalement [19].

Toujours dans le cadre du projet européen « Desalination » [15], le musée « Madame John's Legacy » (New Orleans, USA) a été choisi pour tester l'effet des conditions extérieures sur l'efficacité de dessalement de compresses [21]. Ce site a été défini à cause la grande humidité relative de son environnement (~90%) et plusieurs formulations de compresses ont été testées. Les résultats de cette étude ont montré que les conditions (très humides) de séchage des systèmes compresses/substrat impactent positivement l'efficacité de dessalement. En effet, une grande humidité relative impose un séchage très lent de la compresse engendrant alors une

meilleure efficacité de dessalement ($\sim 80 - 90 \%$). Les auteurs de ce travail expliquent cette grande capacité d'extraction par la contraction limitée de la compresse dans ces conditions d'humidité relative élevée ainsi que par le non-décollement de la compresse. Ils recommandent donc un séchage lent afin d'optimiser l'efficacité de dessalement.

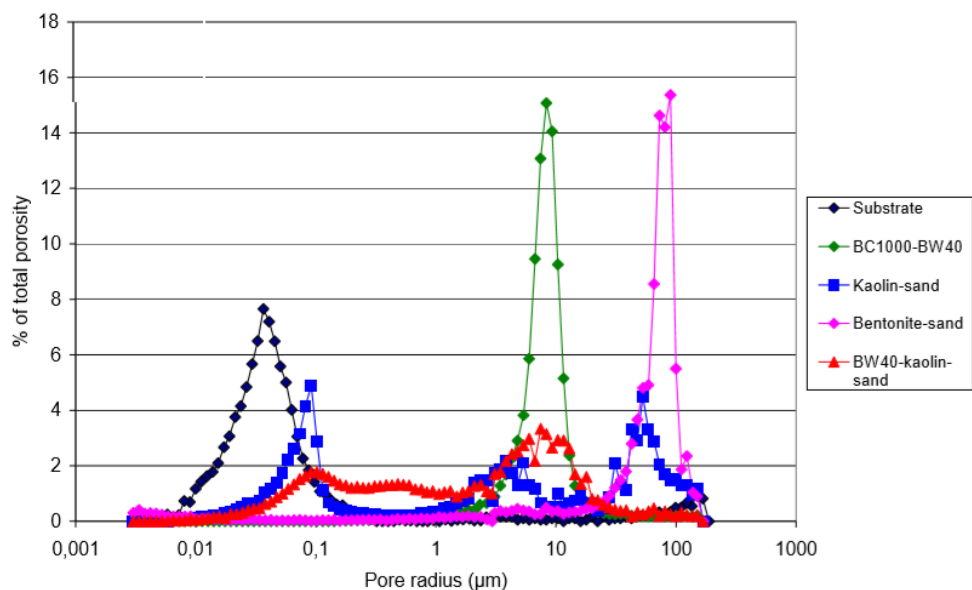


Figure 11 : Distribution de tailles des pores du substrat (mur de la cathédrale Saint Philibert) et des compresses utilisées pour le dessalement, d'après [19].

I.2.d Pour résumer

D'autres retours d'expériences peuvent être trouvés dans la littérature et notamment dans l'état de l'art réalisé par Vergès-Belmin et Siedel [14]. Toutes les publications s'accordent sur la nécessité d'avoir des petits pores au niveau de la compresse pour favoriser le transport par advection et donc améliorer l'efficacité du procédé dessalement. Cependant, cette efficacité peut également fortement dépendre de plusieurs paramètres [22] :

- La composition de la compresse (distribution de taille de pores, porosité, perméabilité, propriétés d'adhésion, rétention d'eau...)
- Le substrat en lui-même (nature, distribution de taille de pores, formes des pores, porosité, perméabilité, la teneur en eau dans les pores avant dessalement...)
- Les sels présents ou les contaminants (nature, diffusivité, solubilité, profondeur, concentration dans le substrat...)
- Le protocole d'application (épaisseur de la compresse, nombre d'application, méthode d'application...)
- L'environnement (température, humidité relative...)

Le Tableau 2 présente une liste non-exhaustive des travaux mettant en avant l'effet de ces différents paramètres sur l'efficacité de décontamination.

Paramètre étudié	Conclusions proposées	Références
Propriétés d'adhésion de la compresse	- Il existe pour chaque formulation une teneur en eau optimum pour laquelle l'adhésion est maximum ce qui permet d'améliorer l'efficacité de dessalement	[23]
Distribution de taille des pores	- La compresse doit contenir des pores de plus petite taille que les pores du substrat à traiter afin de favoriser le transport des contaminants par advection pendant le séchage du système	[16][18]
Nature du substrat	- L'efficacité du dessalement est d'autant plus élevée que la porosité du substrat est faible	[24][25]
Nature des sels	- L'efficacité d'extraction des sulfates est plus faible (environ 10%) que celle des chlorures et des nitrates (entre 50 et 90%)	[26][27]
Environnement pendant le procédé	- Un séchage plus lent permet d'avoir une meilleure efficacité de dessalement - Garder la compresse humide pendant le procédé de dessalement permet d'optimiser l'efficacité de dessalement (procédure sèche 18% contre 64% avec la procédure humide)	[28]
Nombres d'application de la compresse	- l'extraction peut être améliorée en cumulant les application de compresses mais l'efficacité propre décroît à chaque application de compresse	[29]

Tableau 2 : Illustration de l'effet de différents paramètres sur l'efficacité d'un procédé de dessalement à l'aide de compresses.

Au vue de la complexité des systèmes compresses/substrat ainsi que le grand nombre de paramètres dont dépend l'efficacité de ce procédé, l'évaluation des performances d'une compresse a, jusqu'à maintenant, été condamnée à des cas particuliers, rendant toute comparaison entre les différentes études impossible et empêchant l'émergence de tendances générales. Ainsi, malgré les nombreuses études réalisées ces dernières années sur le dessalement par compresse, rares sont les études qui quantifient les paramètres physiques dans le but de comprendre les mécanismes régissant les différentes phases du procédé. En effet, la grande majorité des études évaluent qualitativement l'efficacité du dessalement en fonction des différentes configurations et le peu d'études traitant de la compréhension des mécanismes physiques utilisent des approches simples ne permettant pas de prendre en considération la complexité de ce procédé.

Dans le but d'adapter cette technique à la décontamination nucléaire, nous allons essayer dans ce travail de comprendre les différents mécanismes physiques gouvernant ce procédé complexe. Cela passe d'abord par une étude des transferts hydriques, ayant lieu à l'intérieur des

systèmes poreux compresse/substrat, lors des différentes phases du procédé : imbibition du substrat et séchage de système compresse/substrat.

I.3 Transferts hydriques dans les milieux poreux

I.3.a Milieux poreux : Notions de base

Un milieu poreux se compose d'une matrice solide et d'un espace poreux. Cet espace poreux peut être occupé par un ou plusieurs fluides (liquide ou gaz). Les milieux poreux sont classés par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [30] selon leur taille de pores : Micropores ($D_p < 2 \text{ nm}$), Mésopores ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$) et Macropores ($D_p > 50 \text{ nm}$). Généralement, on peut distinguer trois types de pores :

- Les pores interconnectés : les pores forment un espace connecté dans le milieu poreux et participent au transport de matière à travers le matériau.
- Les pores aveugles (bras aveugles) : les pores sont connectés d'un seul côté et peuvent être accessibles à un fluide extérieur sans participer au transport de matière.
- Les pores isolés : les pores ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

De manière générale, les milieux poreux sont définis par les paramètres macroscopiques et microscopiques présentés par la suite.

I.3.a.i La Porosité

La porosité d'un matériau poreux ω caractérise l'importance des vides qu'il contient. Elle est définie par le rapport entre le volume de l'espace poreux V_p et le volume total V_t de l'échantillon (volume de l'espace poreux V_p + volume de la matrice solide V_s):

$$\omega = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_p}{V_s + V_p} \quad (1.1)$$

Exemples : en général, pour le béton $10 \% < \omega < 20 \%$, pour un empilement de grains de sable $25 \% < \omega < 40 \%$, pour un empilement compact de billes sphériques monodisperses $\omega \approx 36 \%$.

I.3.a.ii La Tortuosité

La tortuosité d'un matériau poreux décrit l'aspect sinueux de ses pores. Elle est définie comme étant le rapport entre la longueur L' d'une ligne de courant entre deux points (longueur réellement parcourue par un fluide entre ces deux points) et la longueur L minimale qui les sépare :

$$\tau = \frac{L'}{L} \quad (1.2)$$

Exemples : en général, pour un empilement de grains sphériques monodisperses, $L' = n\pi r$ et $L = n2r$, avec n le nombre de grains sphériques et r leur rayon. Ainsi, la tortuosité de cet empilement modèle s'écrit : $\tau = \frac{\pi}{2} \approx 1,6$.

I.3.a.iii La Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau poreux est définie comme étant le rapport entre l'aire de l'interface pore/matrice solide ($A_{interface}$) et la masse totale du matériau (M_t). La surface spécifique peut également s'exprimer par rapport au volume du matériau.

$$A_{sp} = \frac{A_{interface}}{M_t} \quad (1.3)$$

Exemple : pour un empilement de grains sphériques monodisperses, $A_{interface} = n4\pi r^2$ et $M_t = n\rho\frac{4}{3}\pi r^3$, avec n le nombre de grains sphériques et r leur rayon. Ainsi, la surface spécifique de cet empilement modèle s'écrit : $A_{sp} = \frac{3}{\rho r}$.

I.3.a.iv La Saturation

La saturation en eau d'un matériau poreux est définie comme étant le rapport entre le volume d'eau contenu dans l'échantillon V_e et le volume des pores V_p :

$$\Phi = \frac{V_e}{V_p} \quad (1.4)$$

Un milieu poreux est dit parfaitement saturé en eau lorsque ses pores sont complètement occupés par l'eau. Ainsi, $V_e = V_p$ et $\Phi = 100 \%$.

I.3.a.v La Teneur en eau

La teneur en eau est définie pour un échantillon donné comme étant le rapport entre la quantité d'eau contenue dans l'échantillon V_e et son volume total V_t :

$$\theta = \frac{V_e}{V_t} \quad (1.5)$$

La teneur en eau peut donc être exprimée en fonction de la saturation en eau d'un milieu poreux et sa porosité :

$$\theta = \Phi\omega \quad (1.6)$$

En fonction de l'état physique de l'eau dans le milieu poreux, trois types d'eau peuvent être distingués :

- La vapeur d'eau correspondant à de l'eau en phase gazeuse
- L'eau adsorbée sur la surface des pores sous forme monomoléculaire (monocouche de molécules d'eau) ou multimoléculaire (multicouche). Cette eau est liée à la

matrice solide à travers les forces d'interactions de type Van der Waals ou forces électrostatiques.

- L'eau capillaire (libre) qui se présente sous sa forme liquide dans la structure poreuse du milieu. Cette eau est soumise alors aux phénomènes interfaciaux tels que présentés par la suite.

I.3.b Phénomènes interfaciaux en milieux poreux

Un milieu poreux peut être complètement occupé par un fluide unique (milieu poreux saturé), mais il peut également être occupé par plusieurs fluides. Dans le cadre de cette étude, l'intérêt sera porté sur l'occupation diphasique (eau : fluide mouillant / air : fluide non mouillant) d'un matériau poreux (Figure 12-a). Les interfaces entre les deux fluides et la surface solide forment alors un angle appelé angle de mouillage (Figure 12-a). Cet angle traduit l'affinité de chacun des deux fluides pour le solide et dépend de la nature physique des trois phases.

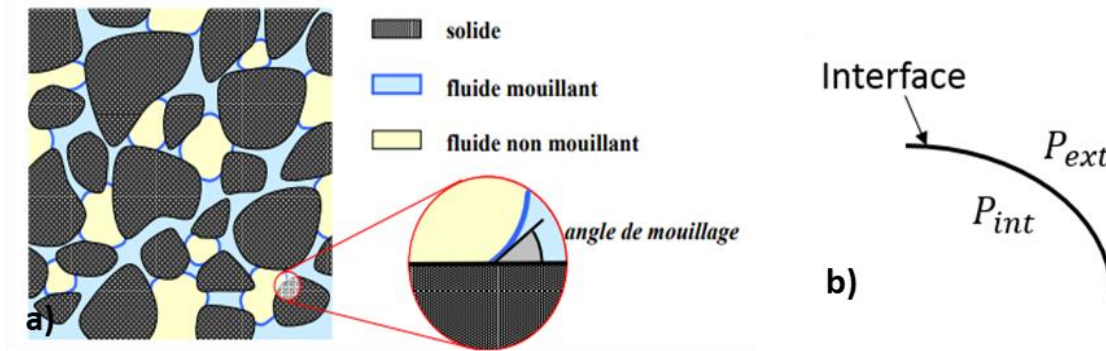


Figure 12 : a) Occupation diphasique d'un milieu poreux, d'après [31]. b) Illustration de la loi de Laplace.

L'interface entre les deux fluides est soumise aux phénomènes interfaciaux qui se manifestent de façon importante à une échelle microscopique, appelés capillarités. Ces phénomènes imposent la courbure interfaciale R_c des ménisques (interface air/eau). Dès lors que cette courbure est non nulle, une différence de pression règne entre les deux côtés de l'interface (Figure 12-b). Cette différence de pression est appelée pression capillaire P_c et est décrite par la Loi de Laplace [32]:

$$P_c = P_{int} - P_{ext} = \frac{\sigma}{R_c} \quad (1.7)$$

où R_c est le rayon de courbure des ménisques et σ est la tension de surface, appelée aussi tension superficielle ($\sigma = 0.072 \text{ N/m}$ pour une interface air/eau). Si l'on suppose que les ménisques ont une forme sphérique de rayon R , le rayon de courbure s'écrit :

$$R_c = \frac{R}{2} \quad (1.8)$$

- Cas d'un tube mince (appelé aussi « capillaire » car l'effet de la gravité est négligeable)

Dans un tube capillaire de rayon r_c , l'interface air/eau forme un ménisque sphérique de rayon $R = \frac{r_c}{\cos(\theta)}$, où θ est l'angle de contact entre l'eau et le tube (Figure 13).

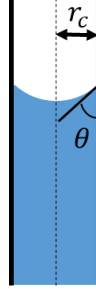


Figure 13 : Illustration d'un ménisque air/eau dans un tube capillaire.

La différence de pression à l'interface vérifie alors la Loi de Laplace présentée auparavant et on obtient :

$$P_c = P_{air} - P_{eau} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_c} \quad (1.9)$$

- Cas d'un milieu poreux partiellement saturé

La pression capillaire dans les pores d'un milieu poreux s'exprime en fonction de son niveau de saturation. Au tout début de la désaturation du milieu (initialement saturé en eau), la pression capillaire au niveau des premiers ménisques air/eau (supposés sphériques dans un souci de simplification) formés peut s'exprimer en fonction du rayon caractéristique des pores (r_p) et de l'angle de mouillage (θ) :

$$P_c = P_{air} - P_{eau} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_p} \quad (1.10)$$

Ensuite, la pression capillaire augmente avec la diminution de la saturation. En effet, les ménisques air/eau deviennent de plus en plus courbés, engendrant une diminution du rayon de courbure et donc une augmentation de la pression capillaire. De nombreux modèles reliant la pression capillaire à la saturation ont été élaborés [33][34][35][36]. En revanche, ces modèles empiriques ne peuvent pas être généralisés car l'évolution de la forme des ménisques à l'échelle des pores est très complexe à évaluer théoriquement.

I.3.c Transfert de liquide en milieu poreux : Loi de Darcy

Dans un premier temps, considérons l'écoulement laminaire d'un liquide visqueux incompressible dans un tube cylindrique de petite section (tube capillaire). Dans ces conditions, la vitesse d'écoulement du liquide est exprimée par la loi de Poiseuille [37] :

$$V = \frac{r_c^2}{8\mu} \frac{\Delta p}{h} \quad (1.11)$$

où V est la vitesse moyenne du liquide dans le tube, r_c est le rayon du tube, μ est la viscosité dynamique du liquide ($\mu_{eau} = 10^{-3} Pa.s$ à $20^\circ C$), h est la longueur du tube et Δp est la différence de pression entre les deux extrémités du tube capillaire.

Dans le cas d'un milieu poreux, la loi de Darcy [38] permet de décrire la vitesse de l'écoulement du liquide engendré par l'application d'un gradient de pression $\frac{dp}{dh}$:

$$V = \frac{k}{\mu} \frac{dp}{dh} \quad (1.12)$$

où V est la vitesse de l'écoulement d'eau, k est la perméabilité du matériau poreux (en m^2).

La perméabilité k représente la capacité d'un matériau poreux à être traversé par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Plusieurs modèles empiriques ont été proposés pour estimer la valeur de la perméabilité d'un matériau poreux. La formule de Kozeny-Carman [39] est la plus utilisée. Elle présente la relation entre la perméabilité saturée k_s (perméabilité du matériau poreux saturé) et la porosité ω du milieu poreux [40] :

$$k_s = \frac{\omega^3}{c\tau^2(1-\omega)^2 A_{sp}^2} \quad (1.13)$$

où c est la constante de Kozeny ($c = 5$ en général), ω est la porosité, τ est la tortuosité et A_{sp} est la surface spécifique du matériau poreux.

Dans le cas où le matériau poreux est partiellement saturé en eau, la perméabilité du matériau diminue. Cette diminution peut alors être estimée par la formule empirique [41] :

$$k = G(\Phi)k_s \text{ avec } G(\Phi) = \frac{(\Phi - \Phi_c)^3}{(1 - \Phi_c)^3} \quad (1.14)$$

où Φ_c est la saturation critique en dessous de laquelle le réseau d'eau dans le matériau poreux n'est plus continu (en général $\Phi_c \approx 10\%$).

Dans le cas simple d'un empilement de grains sphériques monodisperses de rayon r , la perméabilité du milieu s'écrit [42] :

$$k = F(\omega) G(\Phi) r^2 \quad (1.15)$$

Avec

$$F(\omega) = \frac{\omega^3}{45(1-\omega)^2} \quad (1.16)$$

I.4 Imbibition spontanée des milieux poreux

L'imbibition spontanée d'un matériau poreux est le phénomène physique par lequel un liquide envahit l'espace poreux d'un milieu sous le seul effet de la pression capillaire, créant ainsi un écoulement depuis la surface extérieure du substrat (en contact avec la source du liquide) vers son réseau poreux intérieur. L'imbibition spontanée des milieux poreux est un sujet largement étudié dans la littérature. En effet, nombreuses sont les applications qui mettent en œuvres ce phénomène et en nécessitent une compréhension fine. Nous pouvons citer par exemple l'imbibition des sols [43], des matériaux cimentaires [44][45], du bois [46], du papier [47]...

Dans cette partie, nous allons tout d'abord discuter de la dynamique d'ascension capillaire d'un liquide dans un tube cylindrique avant de généraliser ces lois dans le cas plus complexe de l'imbibition de milieux poreux.

I.4.a Dynamique de l'ascension capillaire dans un tube cylindrique :

L'insertion verticale d'un tube capillaire de rayon r_c dans un réservoir rempli de liquide provoque l'ascension de ce dernier dans le tube. En effet, lors du mouillage des parois internes du tube, l'étalement du liquide sur les parois impose une courbure à l'interface et crée ainsi un gradient de pression (loi de Laplace, voir I.3.b) qui est à l'origine de la montée du liquide appelée ascension capillaire (Figure 14).

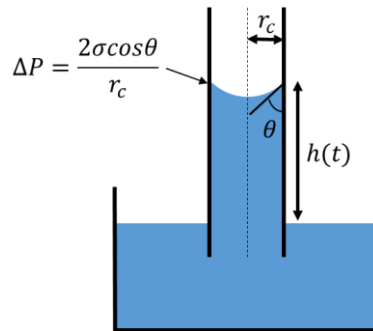


Figure 14 : Illustration de l'ascension capillaire

En appliquant la loi de Poiseuille (voir équation (1.12)) dans cette configuration, la vitesse de l'ascension capillaire (V) peut s'écrire sous la forme suivante [48] :

$$V = \frac{dh}{dt} = \frac{r_c^2}{8h\mu} \left(\frac{2\sigma \cos(\theta)}{r_c} - \rho gh \right) \quad (1.17)$$

où r_c est le rayon du tube capillaire, μ est la viscosité dynamique du liquide, θ l'angle de contact entre l'air le liquide et le tube, ρ est la masse volumique du liquide et h sa hauteur de progression dans le capillaire à l'instant t .

L'ascension du liquide s'arrête ($\frac{dh}{dt} = 0$) lorsque les forces hydrostatiques (ρgh) s'équilibrent avec les forces capillaires ($\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_c}$). Dans ce cas, la loi de Jurin [49] permet de calculer la hauteur d'équilibre h_{eq} :

$$h_{eq} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{\rho g r_c} \quad (I.18)$$

La compétition entre les forces capillaires et les forces de gravité est, en général, évaluée par le nombre de Bond (Bo) :

$$Bo = \frac{\rho gh}{2\sigma\cos(\theta)/r_c} \quad (I.19)$$

La loi de Lucas-Washburn [48][50], qui consiste à intégrer l'équation (I.17) dans le cas où les forces gravitationnelles sont négligeable devant les forces capillaires ($Bo \ll 1$), permet d'exprimer la progression du front du liquide (h) en fonction du temps (t) :

$$h(t) = \sqrt{\frac{\sigma r_c \cos\theta}{2\mu}} t^{\frac{1}{2}} \quad (I.20)$$

I.4.b Dynamique de l'imbibition spontanée d'un milieu poreux

Dès la mise en contact d'un milieu poreux avec un réservoir rempli de liquide (Figure 15), ce dernier va progresser dans la structure poreuse du milieu sous l'effet de la dépression capillaire à l'interface, résultant du mouillage des parois du solide par le liquide. Contrairement au cas du tube capillaire, la microstructure complexe des milieux poreux ne permet pas de définir précisément la pression capillaire à l'interface. Nous pouvons simplement considérer que cette pression est de la forme $\frac{2\sigma\cos\theta}{r_p}$, où r_p est une taille caractéristique des pores du milieu. Ainsi, en appliquant la loi de Darcy (voir équation (I.12)) pour cette configuration, la vitesse d'ascension du liquide dans le milieu poreux peut s'écrire [46] :

$$V = \frac{dh}{dt} = \frac{k}{\mu h} \left(\frac{2\sigma\cos\theta}{r_p} - \rho gh \right) \quad (I.21)$$

où k est la perméabilité du milieu poreux (m^2).

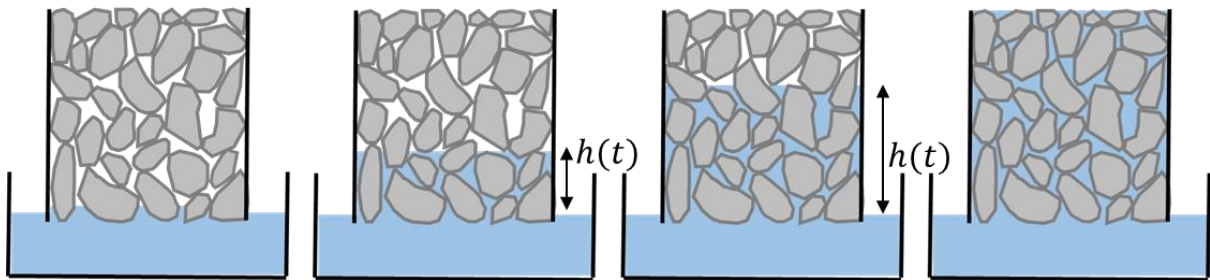


Figure 15: Illustration de l'imbibition spontanée d'un milieu poreux

Dans le cas de prédominance des forces capillaires ($Bo \ll 1$), ces derniers permettent de rééquilibrer le remplissage du milieu par le liquide. En d'autres mots, le front d'imbibition (composé des interfaces air/liquide) avance en saturant le milieu couche par couche. Le front d'imbibition reste globalement plat et sépare le milieu en deux zones : une zone parfaitement saturée en eau et une zone sèche. La progression de ce front d'imbibition peut être décrite en intégrant l'équation (I.21) et en négligeant l'effet de la gravité :

$$h(t) = \frac{V(t)}{\omega S} = \sqrt{\frac{2k\sigma\cos\theta}{\mu r_p}} t^{\frac{1}{2}} \quad (I.22)$$

où V est le volume d'eau imbibé dans le milieu poreux, ω et S sont respectivement sa porosité et sa section.

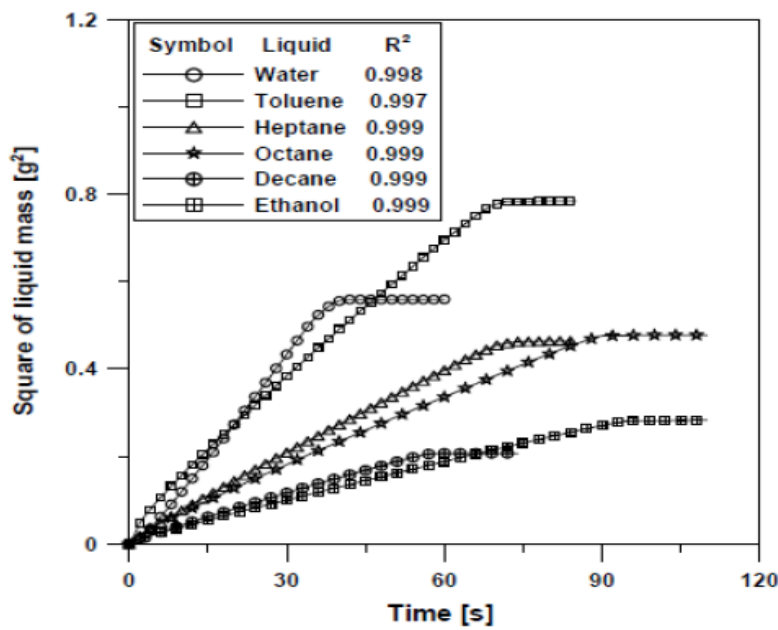


Figure 16 : Évolution de la masse de liquide imbibée au carré pour différents liquides en fonction du temps dans un empilement de billes de verre (60-110 μm), d'après [51].

Dang-Vu et al. [51] ont suivi quantitativement l'imbibition d'un empilement de billes de verre (60-110 μm) par différents liquides. Ils ont montré que le carré de la masse de liquide imbibée varie linéairement en fonction du temps (Figure 16). De plus, nous pouvons constater que l'imbibition est plus rapide avec de l'eau puisqu'elle possède une plus faible viscosité en comparaison aux autres liquides testés. Ce comportement est donc en accord avec la loi de Lucas-Washburn (I.22).

En revanche, des déviations de cette dépendance en $t^{\frac{1}{2}}$ ont pu être observées sur des matériaux complexes tels que, du bois [46], des matériaux cimentaires [44][45] ou du papier [52]. Dans la plupart des résultats publiés (Tableau 3), le coefficient de dépendance k (tel que : $h(t) \propto t^k$) est inférieur au coefficient prédit par la loi de Lucas-Washburn ($k = \frac{1}{2}$) et, par

conséquent, l'ascension capillaire dans ces milieux poreux est plus lente que celle prédite par ce modèle.

Nature du milieu poreux	Valeur du coefficient k	Références
Argiles (Bentonite)	0,411	[53]
Matériaux de construction	0,40-0,49	[54]
Papier	0,382	[52]
Billes de verre	0,25	[55]

Tableau 3 : Coefficients de dépendance k d'après différentes études expérimentales

Plusieurs explications sont proposées dans la littérature pour justifier ces déviations de la théorie :

- La contribution inertielle de l'imbibition radiale [56] [57]
- L'évaporation du liquide pendant l'imbibition du milieu [58] [59]
- Les effets de bords (dépendance en $t^{\frac{1}{3}}$ sur les bords du milieu poreux) [60]
- La déformation du milieu au cours de l'imbibition (gonflement ou contraction) [61]

D'autres modèles, plus ou moins complexes, ont été développés lors des dernières années pour tenter de remplacer la simple approche macroscopique proposée par Lucas-Washburn. Nous pouvons citer les travaux de M. Alava et al. [58] qui ont proposé une approche phénoménologique de l'imbibition des milieux poreux hétérogènes. Ce modèle permet de prendre en considération l'évolution permanente de la forme rugueuse du front d'imbibition progressant au sein d'un milieu poreux hétérogène. Les travaux de J. Cai et al. [62] proposent quant à eux un modèle basé sur la géométrie fractale du milieu poreux qui prend en compte sa nature complexe (tortuosité, forme des pores...). Ces auteurs proposent ainsi une variation de la hauteur d'imbibition selon la formule :

$$h(t) \propto t^{\frac{1}{2D_f}} \quad (1.23)$$

où D_f est un coefficient décrivant la dimension fractale de la tortuosité du milieu poreux.

A noter que la comparaison, entre les valeurs théoriques du coefficient D_f calculées pour différents milieux poreux complexes et celles mesurées expérimentalement (disponibles dans la littérature) pour les mêmes systèmes, a montré, globalement, un bon accord (erreur relative de l'ordre de 10%) [63].

I.4.c Mise en contexte

Dans le cadre de cette étude, l'intérêt est porté à une configuration différente. En effet, l'imbibition du milieu poreux est assurée par sa mise en contact avec une compresse sursaturée en eau (et non pas un réservoir rempli de liquide). L'imbibition n'est donc plus gouvernée

uniquement par les forces capillaires et d'autres paramètres sont à prendre en considérations (capacité de contraction de la compresse, rétention du liquide par la compresse...).

Malgré l'existence de nombreuses applications qui utilisent ce type de configuration (dessalement des monuments historiques [14], restauration des bâtiments par mortier [64], produits cosmétiques et ménagers...), les travaux de recherche réalisés sur ce sujet restent très limités et insuffisants. Pel et al [16] se sont notamment intéressés, dans le cadre du projet européen « Desalination » [15], à l'imbibition d'un milieu poreux à partir d'une compresse. Les auteurs affirment alors que la pâte doit disposer de pores plus grands que les pores du milieu poreux à imbiber afin de créer un gradient de pression capillaire dans le système. Par conséquent, l'eau sera transférée depuis le milieu ayant les plus grands pores (compresse) vers les petits pores (substrat) où la pression capillaire est la plus élevée (Figure 17).

Les travaux de Fourmentin et al [65] se sont quant à eux penchés sur l'étude de transferts d'eau dans un système composé d'une pâte de ciment fraîchement préparée appliquée à la surface de différents milieux poreux modèles. Les résultats de cette étude ont montré que les petits pores du milieu poreux vont, dans un premier temps, extraire de l'eau de la pâte de ciment en la contractant. Ensuite, lors de la réaction d'hydratation de cette dernière, la pâte de ciment va récupérer le volume d'eau nécessaire pour sa prise. Cependant, les expériences réalisées dans le cadre de cette étude n'ont pas permis de développer une compréhension complète de la dynamique d'imbibition du milieu poreux à partir de la pâte de ciment. En revanche, une comparaison intéressante entre la pression capillaire imposée par le milieu poreux et la contrainte seuil de la pâte de ciment a été proposée pour expliquer la contraction de pâte de ciment lors de l'imbibition du milieu poreux.

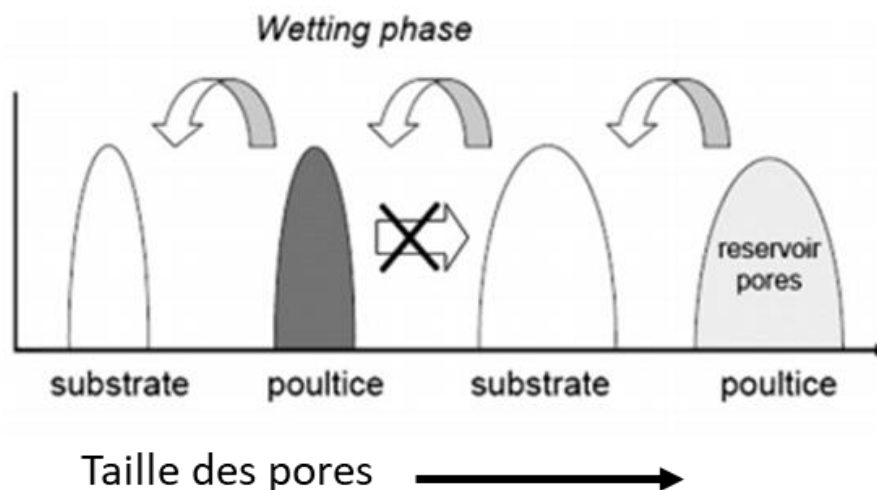


Figure 17 : Illustration de l'importance de la distribution de la tailles des pores dans l'imbibition d'un substrat à partir d'une compresse (poultrice), d'après [16].

I.5 Séchage des milieux poreux

I.5.a Notions de base

Avant d'aborder la théorie du séchage de milieu poreux, définissons tout d'abord quelques notions de base.

I.5.a.i Humidité relative

L'humidité relative de l'air correspond au rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans ces conditions. On peut ainsi la définir de la façon suivante :

$$HR = \frac{n_0}{n_v} \quad (1.24)$$

où n_v est la densité de vapeur d'eau maximum qui peut être contenue dans l'air en fonction de sa température (23.4 g/m^3 à 25°C et 150 g/m^3 à 60°C) et n_0 est la densité de vapeur d'eau dans l'air.

I.5.a.ii Taux d'évaporation : Loi de Fick

Quand l'air est saturé en vapeur d'eau ($HR = 100\%$), l'eau liquide est en équilibre avec l'air saturé et l'évaporation ne peut avoir lieu. Lorsque $HR < 100\%$, l'eau liquide va pouvoir s'évaporer et les molécules d'eau vont donc pouvoir diffuser dans l'air (Figure 18). Cette diffusion de la vapeur d'eau conduit à un transport massique moyen $\vec{j}$ décrit par la première loi de Fick :

$$\vec{j} = -D\nabla n \quad (1.25)$$

où D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ($D = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C).

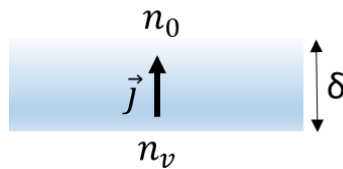


Figure 18 : Illustration de la diffusion de la vapeur d'eau.

La résolution de la première loi de Fick, dans le cas d'une diffusion stationnaire et unidirectionnelle, permet d'écrire le taux d'évaporation de l'eau V_e (m/s) tel que [42]:

$$V_e = D \frac{n_v - n_0}{\rho_0 \delta} \quad (1.26)$$

où δ est l'épaisseur de diffusion et ρ_0 la masse volumique de l'eau.

I.5.a.iii Séchage convectif d'un milieu poreux : Taux de séchage

Lors de l'évaporation de l'eau, l'air autour du liquide se sature en vapeur d'eau et, par conséquent tend à ralentir le phénomène. La mise en place d'un séchage convectif (Figure 19), qui consiste à souffler un flux d'air parallèle à la surface du matériau poreux, permet de renouveler en continu l'air autour de la surface et donc de maintenir des conditions extérieures constantes tout au long du séchage (n_0 est constant).

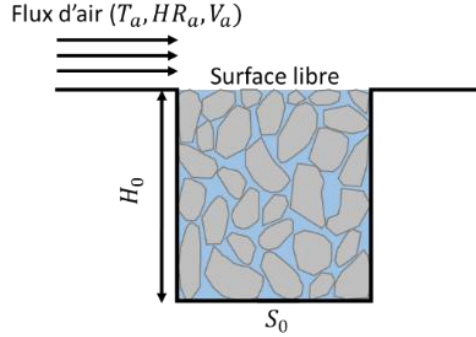


Figure 19 : Illustration du principe du séchage convectif d'un milieu poreux

En fixant les conditions du flux d'air (température, humidité relative et vitesse), l'étude des propriétés de séchage intrinsèques au matériau poreux est possible indépendamment des variations des conditions externes. De plus, en adoptant une faible valeur d'humidité relative de l'air soufflé ainsi qu'une vitesse importante, un séchage rapide peut être assuré et ce, sans impacter les mécanismes physiques mis en jeu. Le suivi de l'évolution de la masse du milieu poreux au cours du séchage permet de définir le taux de séchage V_s (m/s) :

$$V_s = -\frac{1}{\rho_0 S_0} \frac{dm}{dt} \quad (1.27)$$

où m est la masse du milieu poreux au cours du séchage, S_0 est l'air de la surface libre du milieu, ρ_0 est la masse volumique de l'eau.

I.5.a.iv Transferts capillaires induit par le séchage d'un milieu poreux

L'eau s'évapore initialement à la surface libre du milieu, qui est en contact avec l'air. Ainsi, les ménisques air/eau formés se courbent de plus en plus et la pression capillaire dans les pores près de la surface augmente (la pression capillaire étant inversement proportionnelle au rayon de courbure des ménisques). Les gradients de pression capillaire développés dans le milieu engendrent alors des écoulements d'eau depuis l'intérieur du système vers la surface libre. Ces rééquilibrages capillaires apparaissent donc comme la force motrice des écoulements d'eau dans un milieu poreux lors de son séchage.

La vitesse de l'écoulement moyen induit par les rééquilibrages capillaires, établie par la loi de Darcy entre la surface libre et le fond du milieu, peut être estimée par la formule ci-dessous [66] :

$$V_c = \frac{k}{\mu H_0} \left(\frac{2\sigma}{r} - \rho_0 g H_0 \right) \quad (1.28)$$

où k est la perméabilité du milieu poreux, r la longueur caractéristique des pores, μ la viscosité de l'eau, σ la tension de surface et H_0 la hauteur du milieu.

I.5.b Dynamique de séchage d'un milieu poreux indéformable

Le séchage convectif d'un milieu poreux indéformable peut être macroscopiquement décrit par 2 régimes [66] :

➤ Premier régime : « rééquilibrages capillaires »

Tout au long de ce régime (appelé aussi CRP pour « *Constant Rate Period* »), le taux de séchage du milieu poreux est pratiquement constant (Figure 20) et l'évaporation de l'eau se fait principalement au niveau de la surface libre du milieu (en contact à l'air). A ce stade, les transferts d'eau au sein du milieu poreux (dus aux rééquilibrages capillaires) sont suffisamment rapides pour compenser l'évaporation d'eau à la surface libre ($\Phi V_c \gg V_e$) [66] et maintenir ainsi l'humidité relative à peu près constante près de cette surface. Par conséquent, le milieu poreux se désature de manière homogène (la distribution d'eau est uniforme sur toute la hauteur de l'échantillon) et le taux de séchage V_s est uniquement contrôlé par l'évaporation d'eau à la surface libre du milieu à la vitesse V_e (tel que $V_s = V_e$).

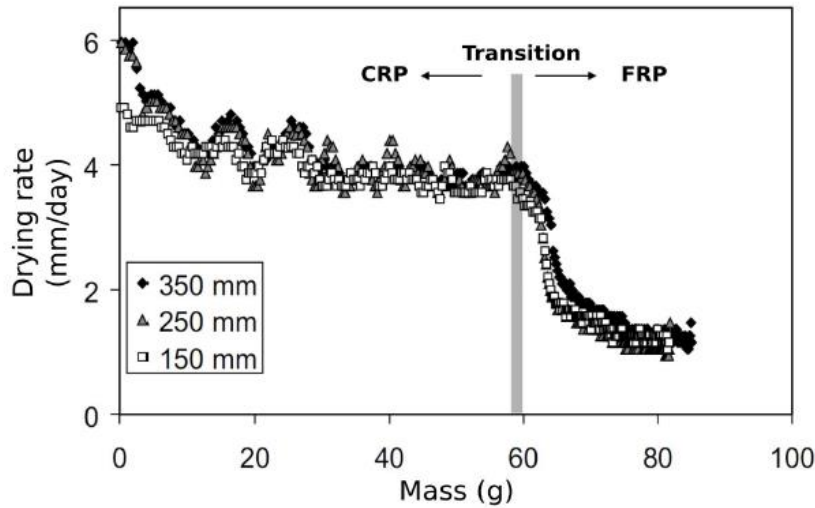


Figure 20: Exemple de courbe de séchage d'un empilement de sable grossier (différentes épaisseurs : 350mm, 250mm et 150mm) initialement saturé en eau, représentant la vitesse de séchage en fonction de la masse d'eau évaporée, d'après [67].

➤ Deuxième régime : « Apparition d'un front sec »

Lors de ce deuxième régime, les forces de rééquilibrage capillaire dans le matériau poreux ne sont plus capables de compenser l'évaporation d'eau à la surface ($\Phi V_c < V_e$) [66]. En effet, au cours du premier régime, le milieu se désature d'une manière homogène jusqu'à atteindre un seuil de saturation Φ_c en dessous duquel les forces capillaires ne peuvent plus compenser

l'évaporation d'eau à la surface libre. Un front sec apparaît alors dans le milieu poreux (Figure 21) et l'évaporation se fait dorénavant à l'intérieur du matériau à une vitesse V_e^* .

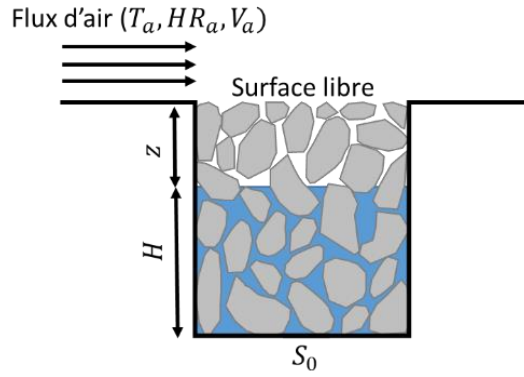


Figure 21 : Illustration de la présence d'un front sec dans un milieu poreux

A ce stade, le taux de séchage V_s est contrôlé par l'évaporation d'eau à l'intérieur du milieu et sa diffusion depuis le front sec (profondeur z) vers la surface libre. Ainsi, sa valeur chute considérablement (Figure 20) durant ce régime (appelé également FRP pour « *Falling Rate Period* »). Le taux de séchage V_s s'écrit alors [66] :

$$V_s = V_e^*(z) = D^* \frac{n_v - n_0}{\rho_0(z + \delta^*)} \quad \text{et} \quad \Phi V_c \approx V_e^* \quad (1.29)$$

où ρ_0 est la masse volumique d'eau, z est la distance entre le front sec et la surface libre (Figure 21), D^* et δ^* sont respectivement le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air et l'épaisseur de la couche limite dans cette configuration tel que $D^* = fD$ et $\delta^* = f\delta$ où f est un facteur qui dépend de la saturation et la tortuosité du milieu ($f(\Phi, \tau) < 1$).

A la fin du séchage, les rééquilibres capillaires sont négligeables ($\Phi V_c \ll V_e^*$) et il n'existe plus de profondeur d'équilibre de front sec z correspondant. Le front sec progresse à l'intérieur du milieu poreux et l'eau s'y évapore « couche par couche ». La saturation locale dans le bas de l'échantillon est constante et le taux de séchage V_s diminue lentement avec la progression correspondante du front sec.

Les travaux de Shokri et al. [69] ont permis d'illustrer les deux régimes décrits dans cette partie. Le séchage d'un empilement de billes de verre saturé par une solution contenant des pigments bleus a permis d'identifier visuellement les différentes surfaces d'évaporation grâce à l'accumulation du colorant au niveau de ces surfaces (Figure 22). Durant le premier régime, les forces capillaires permettent de réalimenter en continu la surface libre du milieu. L'évaporation de la solution se fait donc au niveau de cette surface libre et le colorant s'y accumule (Figure 22-a). Ensuite, lorsque les forces capillaires ne sont plus capables de compenser l'eau évaporée au niveau de la surface libre, l'évaporation de la solution se fait donc de plus en plus à l'intérieur du milieu (apparition du front sec) et le colorant s'accumule alors couche par couche en dessous de la surface libre (Figure 22-b-c).

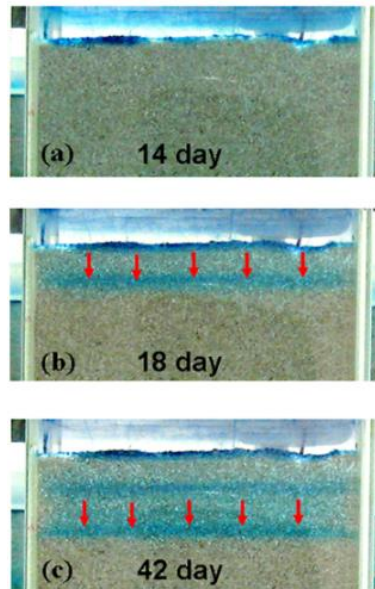


Figure 22 : Séchage d'un empilement de grains de sable ($D_p = 417\mu\text{m}$) initialement saturé par une solution contenant des pigments bleus. Les flèches rouges indiquent les sections à forte concentration en pigment, d'après [69].

Au niveau microscopique, d'autres approches de modélisation sont proposées dans la littérature pour décrire la dynamique de séchage de milieux poreux. Le modèle d'invasion-percolation (IP) permet notamment de suivre l'invasion des pores par l'air au cours du séchage d'un milieu poreux en fonction de la saturation de ce milieu [70]. La résolution numérique de ce modèle physique, sous certaines hypothèses, nous donne la distribution de l'eau à l'intérieur du milieu pendant son séchage. Par conséquent, la progression du front sec, décrite précédemment par le modèle macroscopique, a pu être simulée numériquement (Figure 23-d).

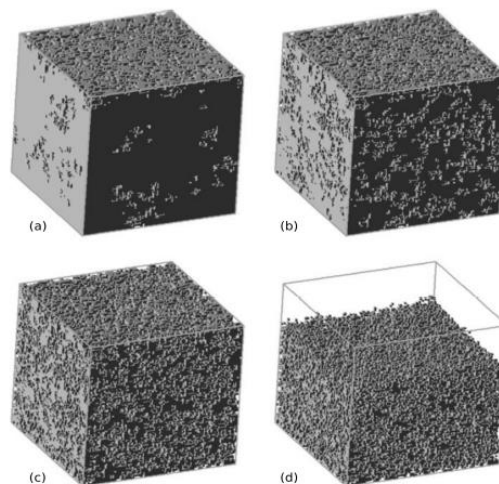


Figure 23: Simulation numérique de la distribution de liquide (en gris) dans un milieu poreux 3D lors de son séchage en fonction de sa saturation. (a) 80%, (b) 60%, (c) 40% et (d) 20%. La surface libre correspond à la face supérieure du cube, d'après [70].

I.5.c Dynamique de séchage d'un milieu poreux déformable

A présent, nous allons nous intéresser au séchage de milieux poreux déformables tels que, par exemple, des gels, suspensions ou émulsions. La différence essentielle est que la structure solide de ces milieux peut évoluer (réarrangement des particules, fibres, colloïdes...) sous l'effet des contraintes compressives engendrées par le séchage. Scherer [71] explique que l'eau s'évapore initialement à la surface libre à une vitesse constante (V_e) fixée par les conditions extérieures. Cette évaporation est alors à l'origine d'une dépression capillaire à la surface et engendrant l'apparition de ménisques air/eau (Figure 24-b). Par conséquent, les effets capillaires agissent comme des forces compressives et le milieu poreux se contracte à un taux de déformation moyen ($\dot{\epsilon}$) afin de compenser l'eau évaporée et maintenir ses pores saturés en eau. Dans le cas d'une contraction idéale, la variation du volume du matériau est égale au volume d'eau évaporée ($\dot{\epsilon} = S_o V_e$). Le matériau est donc parfaitement saturé en eau tout au long de sa déformation (Figure 24-c).

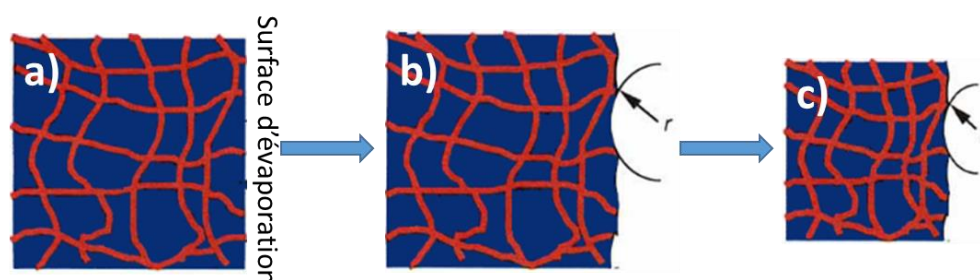


Figure 24 : Illustration de la déformation d'un milieu poreux lors de son séchage, d'après [71].

Des expériences réalisées récemment illustrent bien ce comportement lors du séchage des gels colloïdaux composés de particules de silice [72]. En effet, l'évaporation de l'eau est initialement accompagnée par une importante contraction isotrope (le rapport entre la hauteur de l'échantillon et son rayon apparent reste constant). Tout au long de ce premier régime (Figure 25 : a'-b'-c'), l'évaporation se fait toujours à la surface libre à une vitesse constante et les pores du matériau sont parfaitement saturés en eau ($\Phi = 1$).

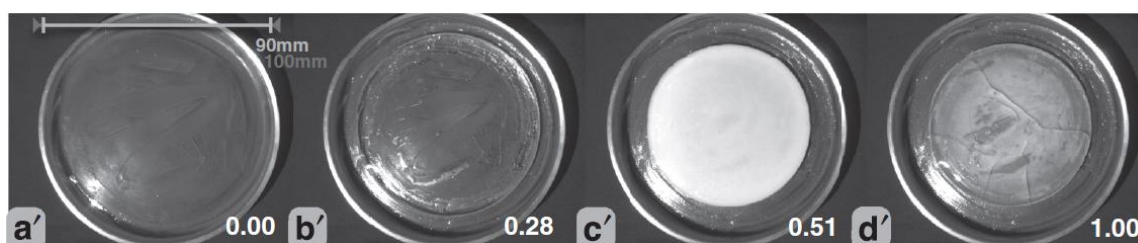


Figure 25 : Suivi macroscopique du séchage d'un gel de silice appliqué sur une surface lisse. Les chiffres indiquent le temps adimensionné, d'après [72].

La contraction du milieu, sous l'effet des contraintes compressives, consolide le milieu jusqu'à ne plus pouvoir se déformer pour compenser l'évaporation de l'eau à la surface (dépression capillaire). Le matériau atteint donc sa contraction maximale (Figure 25 : c'). Puis,

l'air s'infiltrer dans le réseau poreux rigide du milieu qui commence à se désaturer (Figure 25 : c'-d') de manière globalement similaire au séchage d'un milieu poreux indéformable (I.5.b).

I.5.d Phénomènes de transport induits par le séchage

La plupart des milieux poreux étudiés dans la littérature ne contiennent pas que de l'eau pure dans leurs structures poreuses. C'est notamment le cas des matériaux de construction (plâtre [73], briques [74], bétons [75]...) au sein desquels différents ions (majoritairement des sels) peuvent être présents dans la solution interstitielle. Ces espèces ioniques peuvent avoir deux comportements différents lors du séchage du milieu :

- Les ions s'accumulent au niveau de la surface libre du milieu. En effet, lors de la première phase de séchage (CRP), les ions vont être transportés *via* l'écoulement de l'eau induit par les rééquilibrages capillaires depuis l'intérieur du milieu vers sa surface libre. Dans ce cas, c'est l'advection qui domine le transport des ions.
- Les ions conservent une distribution homogène au sein du milieu poreux. Dans ce cas, c'est la diffusion qui domine le transport des ions.

La compétition entre ces deux mécanismes peut être décrite par le nombre de Peclet :

$$Pe = \frac{UL}{D} \quad (1.30)$$

où U est la vitesse d'écoulement de l'eau, D est le coefficient de diffusion des ions dans l'eau et L est la longueur caractéristique du milieu.

Lorsque $Pe \gg 1$ (prédominance de l'advection sur la diffusion), les ions sont transportés par advection à la surface libre du milieu lors de son séchage. L'accumulation des ions va alors mener à leur cristallisation lorsque leur concentration locale atteint la concentration de saturation du sel C_s [76]. Deux types de phénomènes de cristallisation, illustrés dans la Figure 26, peuvent alors être distingués en fonction de la position des cristaux dans le milieu poreux :

- Efflorescence : formation des cristaux à la surface libre du milieu poreux
- Subflorescence : formation des cristaux à l'intérieur du milieu poreux

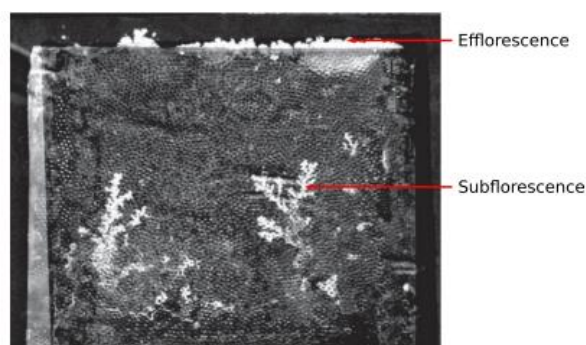


Figure 26 : Cristallisation de sels suite au séchage d'un empilement de billes de verre initialement saturé par une solution de NaCl, d'après [77].

Plusieurs travaux de recherche récents se sont ainsi intéressés à la formation de cristaux de sel au cours du séchage de milieu poreux et à leur impact sur la dynamique du séchage [73] [78][79]. En effet, il apparaît que les cristaux se formant au niveau de la surface d'évaporation (phénomène d'efflorescence) sont à même d'y boucher les pores et donc de limiter ainsi les transferts hydriques et la diffusion de la vapeur d'eau à travers le réseau poreux [78]. Cet effet a notamment été observé dans le cas du séchage du plâtre [80]. Les ions (Ca^{2+} et SO_4^{2-}) contenus dans la solution interstitielle du réseau poreux du plâtre vont s'accumuler au niveau de la surface d'évaporation sous l'effet de l'écoulement capillaire induit par le séchage du plâtre. Les auteurs de ces travaux montrent que la formation de ces cristaux a pour effet de rompre la continuité hydraulique dans le milieu et créer ainsi une zone sèche. Par conséquent, le taux du séchage du milieu poreux chute significativement suite à la formation de ces cristaux (courbe rouge, Figure 27).

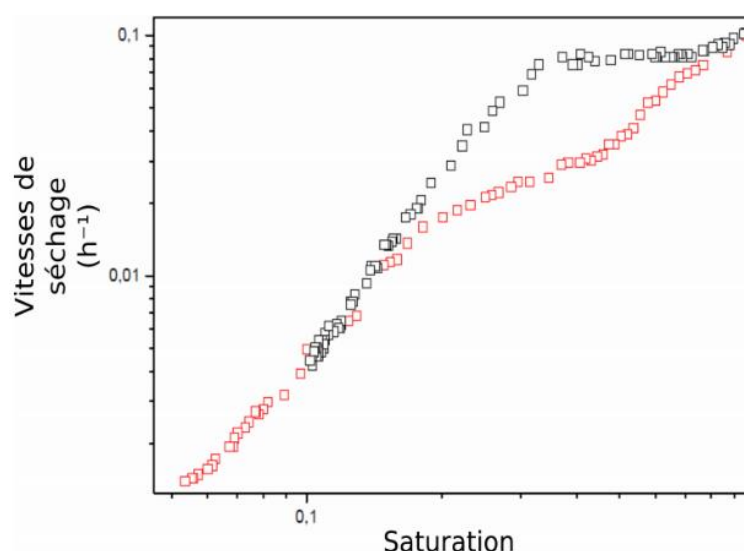


Figure 27 : En rouge : courbe de séchage du plâtre. En noir : courbe de séchage d'un empilement de billes de verre (présentant une taille de pores similaire à celle du plâtre) saturé en eau pure, d'après [80].

Cependant, d'autres études [74] ont montré que la formation de cristaux par efflorescence peut paradoxalement accélérer le séchage du milieu poreux en assurant la continuité des films hydrauliques et garantir ainsi une importante vitesse de séchage. Ainsi, l'effet de la formation des cristaux sur la dynamique du séchage d'un milieu poreux varie en fonction de la nature des cristaux formés ainsi que leurs positions au sein de sa structure poreuse.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la formation de cristaux lors du séchage d'un milieu poreux ainsi que leur impact sur la dynamique du séchage. Les auteurs de [80] proposent par exemple de modéliser la zone de formation des cristaux comme une zone sèche. Par conséquent, la vapeur d'eau doit diffuser à travers cette couche comme décrit par la théorie du front sec. D'autres modèles ont été proposés pour décrire le séchage d'un milieu poreux couplé au transport de sels à l'intérieur du milieu [81][82].

Dans le cas où le système est une superposition de deux milieux poreux de différentes caractéristiques (nature, perméabilité, distribution de tailles des pores...), les phénomènes de transport d'ions induit par le séchage du système sont encore plus complexes. Petkovic et al [83] ont par exemple étudié un système composé d'une couche de plâtre appliquée à la surface de deux milieux poreux différents (Figure 28-a) : un empilement de sable de Bentheimer d'une part et des briques composées de silicate de calcium d'autre part. Les résultats de cette étude ont montré que la quasi-totalité des ions initialement présents dans l'empilement du sable de Bentheimer sont transportés vers le plâtre pendant le séchage (Figure 28-b). La cristallisation de ces ions a donc lieu au niveau de la surface d'évaporation (le plâtre). Cependant, dans le cas des briques de silicate de calcium, la formation des cristaux a lieu dans tout le système, et notamment dans le milieu poreux du fond (les briques) qui n'est pas en contact avec l'air, contrairement à ce qui est observé avec le sable. Ce résultat est expliqué par la différence de la distribution de la taille de pores des deux systèmes. En effet, la taille des pores de l'empilement de sable de Bentheimer ($\sim 50\mu\text{m}$) est plus grande que celle des pores du plâtre ($\sim 1\mu\text{m}$). Ainsi, les pores de l'empilement se vident en premier en créant un important transfert d'eau vers le plâtre (en contact avec l'air). Les sels sont donc transportés par advection depuis l'empilement vers le plâtre. En revanche, la taille des pores de l'empilement de briques de silicate de calcium ($\sim 0,05\mu\text{m}$) est plus petite que celle des pores du plâtre ($\sim 1\mu\text{m}$). C'est donc le plâtre qui va se désaturer en premier limitant ainsi le transfert d'eau depuis le substrat vers le plâtre. La cristallisation a donc lieu dans tout le système et non seulement au niveau de la surface d'évaporation (comme dans le cas de l'empilement de sable).

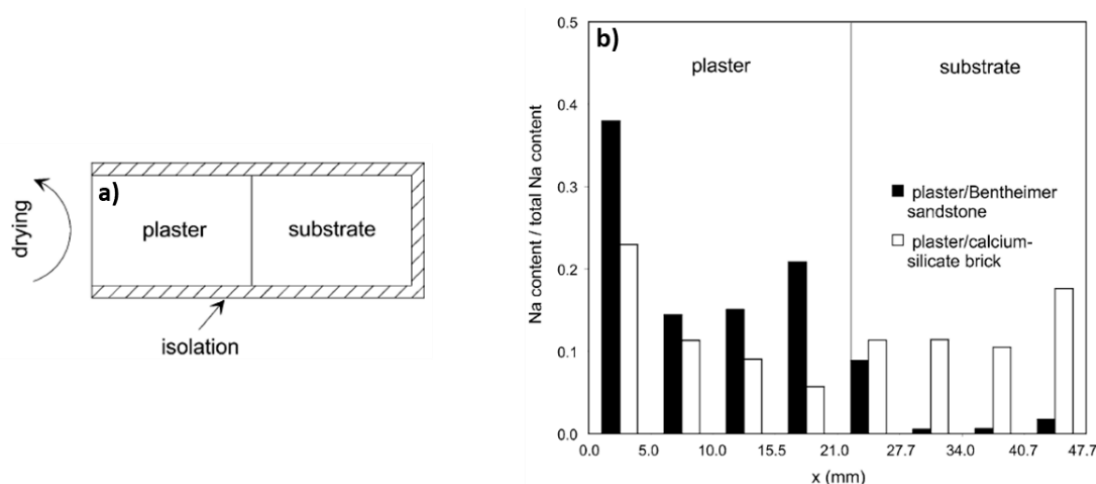


Figure 28: a) Schéma du montage expérimental. b) Distribution locale de la quantité de sodium en fin de séchage [83].

I.5.e Mise en contexte

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons au séchage d'un système complexe composé de la superposition de deux milieux poreux : une compresse humide appliquée à la surface d'un milieu poreux contaminé. Le but de ce procédé est d'exploiter les transferts

capillaires induits par le séchage du système pour transporter les contaminants depuis le milieu poreux vers la compresse.

Les travaux de L. Pel et al. [16] font partie des rares études qui se sont intéressées à la compréhension des mécanismes physiques régissant les transferts hydriques dans ce type de configuration. Les auteurs affirment que le transport des ions par advection ne peut avoir lieu que si la compresse dispose de suffisamment de pores dont la taille est inférieure à la taille des pores du substrat (Figure 29). En effet, lors du séchage du système compresse/substrat, l'air va tout d'abord envahir les gros pores où la pression capillaire est la plus faible. Les gros pores auront donc tendance à se vider dans les petits pores créant ainsi un écoulement d'eau, et donc un transport des contaminants par advection, depuis les gros pores (substrat) vers les petits pores (compresse en contact avec l'air). Le transport par advection dépend donc de la distribution de tailles de pores dans le système compresse/substrat contrairement au transport par diffusion.

Cependant, l'approche proposée par ces auteurs ne prend pas en considération la capacité de la pâte à se contracter à la manière d'un milieu poreux déformable et donc à modifier l'organisation de sa microstructure. De plus, elle ne prend pas en compte l'effet de la saturation de la compresse sur la pression capillaire développée au sein de son réseau poreux.

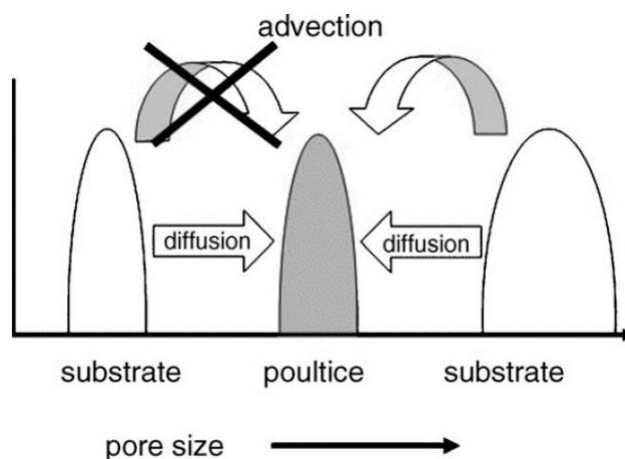


Figure 29 : Effet de la taille des pores dans le système compresse « poultice »/ substrat « substrate » sur les mécanismes de transport des contaminants tel que proposé par [16].

I.6 Objectifs de la thèse

Nous avons vu dans ce premier chapitre que les matériaux cimentaires présentent un défi majeur pour la décontamination nucléaire à cause de l'incorporation des radionucléides dans leurs structures poreuses complexes et de l'importante réactivité chimique du ciment avec les contaminants pouvant engendrer leur rétention sur des sites spécifiques. Plusieurs procédés de décontamination de ces matériaux poreux ont été proposés. Néanmoins, aucun de ces procédés ne donne, à ce jour, pleinement satisfaction.

Le but de cette thèse est de proposer un procédé innovant qui permettrait de limiter l'impact environnemental et humain d'une opération de décontamination de matériaux cimentaires tout en limitant la quantité de déchets engendrée. L'orientation choisie consiste à développer un procédé basé sur l'utilisation de « compresses ». La méthode des compresses est une technologie utilisée aujourd'hui majoritairement dans le domaine de la restauration du patrimoine architectural, notamment pour effectuer des opérations de dessalement de matériaux poreux tels que des pierres ou des briques. Une compresse se présente sous la forme d'une pâte que l'on applique directement sur la surface du matériau poreux contaminé et qui permet d'absorber les contaminants incorporés sur quelques millimètres voire centimètres. Ce procédé est principalement basé sur un premier transfert d'eau depuis la compresse humide vers le matériau poreux (imbibition du substrat) qui permet de solubiliser les contaminants initialement présents dans ses pores. Ensuite, un deuxième transfert d'eau depuis le matériau poreux vers la compresse, engendré par le séchage du système compresse/substrat, transporte les contaminants par advection vers la pâte permettant ainsi de décontaminer le substrat.

De nombreuses études se sont intéressées à déterminer au cas par cas l'efficacité de compresses de dessalement en fonction de différentes configurations. Cependant, l'évaluation des performances d'une compresse, condamnée à des cas particuliers, rend aujourd'hui toute comparaison entre les différentes études impossibles et empêchent l'émergence de tendances générales. En effet, peu d'études se sont intéressées à la compréhension des mécanismes physiques qui rentrent en jeu lors du dessalement des matériaux poreux par compresse. Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est d'amener de nouvelles informations quant à la compréhension des phénomènes physiques ayant lieu lors des différentes phases de ce procédé, en particulier les transferts hydriques impliqués.

Nous avons donc décidé d'utiliser des systèmes modèles, composés de compresses modèles (à base de kaolin ou de fibres de cellulose) appliquées sur la surface d'un substrat modèle (empilement de billes de verre), dans le but de comprendre le déroulement de ce procédé dans son intégralité, c'est-à-dire depuis l'application de la compresse sur le substrat jusqu'à l'évaluation de l'efficacité de décontamination. Un intérêt particulier est porté à l'étude des transferts hydriques lors des différentes phases du procédé. Pour ce faire, les techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) sont utilisées afin de suivre la distribution de l'eau à l'intérieur des systèmes compresse/substrat fournissant ainsi des informations originales très complètes.

D'abord, la première phase du procédé de décontamination par compresse est étudiée dans le chapitre 3, à savoir l'imbibition du substrat à partir d'une compresse humide. En effet, nous avons vu que plusieurs études se sont intéressées à l'imbibition classique des milieux poreux à partir d'un réservoir de liquide. En revanche, les études réalisées sur l'imbibition d'un milieu poreux à partir d'une pâte déformable sont très limités et insuffisants. Par conséquent, les travaux présentés dans le chapitre 3 ont pour objectif d'identifier les mécanismes physiques gouvernant le transfert d'eau depuis une compresse humide (pâte déformable) vers un substrat (initialement sec). Cela nous permettra par la suite de mieux contrôler le niveau de saturation du milieu poreux suite à son imbibition par la compresse.

Ensuite, la deuxième phase du procédé de décontamination par compresse est étudiée dans le chapitre 4, à savoir le séchage des systèmes compresse/substrat. En effet, nous avons vu que le séchage des milieux poreux est un phénomène physique largement étudié. La cinétique de séchage s'explique par le maintien d'un écoulement suffisant, assuré par les rééquilibres capillaires, pour approvisionner la surface en eau liquide. Lorsque cela n'est plus possible, un front sec progresse et le taux de séchage diminue. En revanche, la cinétique de séchage de systèmes composés d'une superposition de deux milieux poreux différents dépend fortement de la distribution de la taille des pores de ces deux milieux. Ainsi, le peu d'études réalisés sur le séchage de ces systèmes complexes ne sont valides que dans des cas particuliers. Les travaux présentés dans le chapitre 4 ont donc pour objectif de comprendre la dynamique de séchage d'un système compresse/substrat en prenant en considération la déformation de la pâte (lors du séchage) ainsi que l'impact de sa désaturation sur les transferts hydriques au sein de ces systèmes complexes. Les mécanismes physiques responsables du transfert d'eau depuis le substrat vers la compresse lors du séchage des systèmes compresse/substrat pourront ainsi être identifiés.

Enfin, le procédé complet de décontamination par compresse est évalué dans le chapitre 5. Pour ce faire, le substrat est initialement contaminé par une solution de nitrate de césium et différentes formulations de compresses sont utilisées dans le but d'évaluer leurs efficacités de décontamination. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de coupler la compréhension des transferts hydriques à l'intérieur de différents systèmes (chapitre 3 et 4) avec les efficacités de décontamination mesurées pour ces mêmes systèmes. Ainsi, l'impact sur l'efficacité de décontamination du transport des contaminants et de la formation de cristaux au cours du séchage sera discuté.

I.7 Références bibliographiques

- [1] Rocher, P. Le démantèlement des centrales nucléaires. Rapport d'étonnement de l'atelier, Institut des hautes études pour la science et la technologie. (2017).
- [2] ASN. Mise à l'arrêt définitif, démantèlement et déclassement des installations nucléaires de base en France. Rapport technique. ASN. (2010).
- [3] Directive 92/3/Euratom du Conseil relative à la surveillance et au contrôle des transferts de déchets radioactifs entre États membres ainsi qu'à l'entrée et à la sortie de la Communauté.
- [4] Council N. R. A review of decontamination and decommissioning technology development programs at the department of energy. National Academies Press, (1998).
- [5] Radioactive Waste Management Committee. Decontamination and demolition of concrete structures. Nuclear Energy Agency. the nea co-operative programme on decommissioning. (2011).
- [6] Castellani, R. Caractérisation rhéologique et structurale de gels colloïdaux utilisés pour la décontamination nucléaire. Thèse université de Lorraine - CEA Marcoule. (2013).
- [7] Faure, S., Fuentes, P., Lallot, Y. Brevet n° EP1941515 A2. (2008)
- [8] Faure, S., Fournel, B., Fuentes, P. Brevet n° WO2004008463 A2. (2004)
- [9] Frizon, F. Décontamination électrocinétique des milieux poreux. Etude expérimentale et modélisation appliquées au césium dans les matériaux cimentaires. *Thèse, Toulouse, INSA*, (2003).
- [10] Ben Hadj Hassine, S. Electro-décontamination des matériaux cimentaires. *Thèse. Université de Toulouse 3*. (2012).
- [11] Damerval, F., Richard, F., Varet, T., Debionnet, T. Nitrojet® : Decontamination, Cutting and Concrete Scabbling by Pressurized Cryogenic Nitrogen Technology. Publication SFEN Global, Paper 9151. (2009).
- [12] Champennois, F. Retour d'expérience de la mise-en-œuvre du procédé Aspilaser aux ATUE de Cadarache. (2009).
- [13] OCDE. R&D and Innovation Needs for Decommissioning Nuclear Facilities, Radioactive Waste Management, Éditions OCDE, Paris, (2014).
- [14] Vergès-Belmin, V., Siedel, H. Desalination of masonries and monumental sculptures by poulticing: a review. *Restoration of Buildings and Monuments*, Vol. 11, No 6, 391–408, (2005).
- [15] Zezza, F. Assessment of desalination mortars and poultices for historic masonry: the eu project “desalination” . *University IUAV of Venice, Faculty of Architecture*. (2009).
- [16] Pel, L., Sawdy, A., Voronina, V. Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, 59–67, (2010).

- [17] Van Hees, R. P., Lubelli, B., Naldini, S., Vergès-Belmin, V., Bourgès, A., Zezza, F et al. Guidelines for Desalination of Porous Substrates.
- [18] Lubelli, B., Van Hees, R. P.-J. Desalination of masonry structures: Fine tuning of pore size distribution of poultices to substrate properties. *Journal of Cultural Heritage*, (11) p. 10-18. (2010).
- [19] Bourgès, A., Vergès-Belmin, V. Comparison and optimization of five desalination systems on the inner walls of Saint Philibert Church in Dijon, France. *Proc. of Salt Weathering on Buildings and Stone Sculpture*, Ed. Judith Selk Albertsen. Technical University of Denmark, Copenhagen. (2008).
- [20] Domasłowski, W., Lewandowska, M. K., Łukaszewicz, J. W. *Research on the conservation of brick masonries*. Torun University Publishers. (1998).
- [21] Doehne, E., Schiro, M., Roby, T., Chiari, G., Lambousy, G., Knight, H. Evaluation of poultice desalination process at madame johns' legacy, New Orleans. *Proc. 11th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone*. (2008).
- [22] Bourguignon, E. Dessalement de matériaux poreux modèles par la méthode des compresses. *Thèse. Ecole des Ponts ParisTech*. (2009).
- [23] Bourgès, A., Vergès-Belmin, V. Application of fresh mortar tests to poultices used for the desalination of historical masonry. *Materials and Structures* 44:1233–1240. (2011).
- [24] Matteini, M., Moles, A., Oeter M., Tosini, I. Resine a scambio ionico nella pulitura dei materiali lapidei e delle pitture murali: verifiche sperimentali e applicazioni. In *La pulitura delle superfici dell'architettura: atti del convegno di studi*, Bressanone, 3-6 luglio 1995. Padova: Libreria Progetto editore. 283-292. (1995).
- [25] Skibinski, S. Efficiency of salt removal by membrane electrodialysis. *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst* 2/3: 260-271. (1986).
- [26] Grassegger, G., F. Grüner. Extraction of salts on monuments: evaluation of results from applications and boundary conditions. *Otto Graf journal* 2: 57-71. (1991).
- [27] Leitner, H. The treatment of wall paintings affected by salts: an interdisciplinary task as seen from a conservator's perspective. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 365-380. (2005).
- [28] Grüner, F., G. Grassegger. Der Einfluss der Kompressentrocknung auf den Entsalzungseffekt: Laboborversuche zur quantitativen Erfassung. In *Verfahren zum Entsalzen von Naturstein, Mauerwerk und Putz*. Freiburg: Aedificatio Verlag. 42-57. (1996).
- [29] Legrum, B. Die Entsalzung von Steindenkmälern: ein Forschungsprojekt der VW-Stiftung. *Arbeitsblätter für Restauratoren* 26 (2, Gruppe 6): 282-288. (1993).

- [30] Everett, D. H. IUPAC, Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry,. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, n° 14, pp. 597-638. (1972).
- [31] Daïan, J.-F. Equilibre et transferts en milieux poreux I-Etats d'équilibre. 183 pages. (2010).
- [32] Mouette, J., Charlaix, E. Physique des Surfaces et des Interfaces. (2002).
- [33] Brooks, R., Corey, T. Hydraulic properties of porous media. *Hydrology paper of Colorado* (1964).
- [34] Van Genuchten. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. (1980).
- [35] Leverett, M.C. Capillary Behavior in Porous Media. Trans., AIME 142: 152–169. SPE-1223-PA. (1941).
- [36] Hilpert, M & Miller, C. Pore-Morphology-Based Simulation of Drainage in Totally Wetted Porous Media. *Advances in Water Resources*. 24. (2001).
- [37] Poiseuille. Recherches experimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diametres I-IV. (1840).
- [38] Darcy, H. Les fontaines publique de la ville de Dijon. *Dalmont*. (1856).
- [39] Carman, P. C. Flow of gases through porous media. *London: Butterworth*. (1956).
- [40] Peng Xu, B. Y. Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry. *Advances in Water Resources*, 74-81. (2008).
- [41] Chatzis, I. *Ph. D. Thesis. Waterloo*. Canada. (1980).
- [42] Keita, E. Physique du séchage des sols et des matériaux de construction. *Thèse. Université Paris-Est*. (2014).
- [43] Qasem, F., Nashawi, I., Gharbi, R., Mir, M., Role of Capillary Imbibition in Partially Fractured Reservoirs. 10.2118/2006-144. (2006).
- [44] Picandet, V., Bastian, G., & Khelidj, A. Compared imbibitions of ordinary and high performance concrete with null or positive water pressure head. *Cement and Concrete Research*, (38) p. 772-782. (2008).
- [45] Karagiannis, N., Karoglou, M., Bakolas, A., Moropoulou, A. Building Materials Capillary Rise Coefficient: Concepts, Determination and Parameters Involved. *J.M.P.Q. Delgado (ed.), New Approaches to Building Pathology and Durability, Building Pathology and Rehabilitation 6*. (2016).
- [46] Zhou, M., Caré, S., Courtier-Murias, D., Faure, P., Stéphane, R. et al. Magnetic resonance imaging evidences of the impact of water sorption on hardwood capillary imbibition dynamics. *Wood Science and Technology, Springer Verlag*, 52 (4), pp.929-955. (2018).

- [47] Chang, S., Seo, J., Hong, S., Lee, D., & Kim, W. Dynamics of liquid imbibition through paper with intra-fibre pores. *Journal of Fluid Mechanics*, 845, 36-50. (2018).
- [48] Lucas, R. The time law of the capillary rise of liquids. *Kolloid-Zeitschrift*, 23(1): p.15-22. (1918).
- [49] Dallel, D. Etude expérimentale modèle de l'imbibition capillaire de substrats poreux à volume et structure de pores ajustable. *Thèse. Université de Haute Alsace*. (2012).
- [50] Washburn, E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17 : p. 273-283. (1921).
- [51] Dang-Vu, T., Hupka, J. Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 39, p. 47–65, ISSN 1643-1049. (2005).
- [52] Lam, C.H., Horváth V.K. Pipe network model for scaling of dynamic interfaces in porous media. *Phys. Rev. Lett.* 85, 1238–1241. (2000).
- [53] Brú, A., Pastor, J.M. Experimental characterization of hydration and pinning in bentonite clay, a swelling, heterogeneous, porous medium. *Geoderma* 134, 295–305. (2006).
- [54] Karoglou, M., Moropoulou, A., Giakoumaki, A., Krokida, M.K. Capillary rise kinetics of some building materials. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 260–264. (2005).
- [55] Delker, T., Pengra, D.B., Wong, P.-z. Interface pinning and the dynamics of capillary rise in porous media. *Phys. Rev. Lett.* 76, 2902–2905. (1996).
- [56] Quere, D. Inertial capillarity. *Europhysics Letters*, 39(5): p. 533-538. (1997).
- [57] Marmur, A. The Radial Capillary. *J. Colloid Interface Sci*, 124, 301–308. (1988).
- [58] Alava, M., Dubé, M., Rost, M. Imbibition in disordered media. *Advances in Physics*, 53(2): p. 83-175. (2004).
- [59] Fries, N., Odic, K., Conrath, M., Dreyer, M. The Effect of Evaporation on The Wicking of Liquids into a Metallic Weave. *J. Colloid Interface Sci*, 321, 118–129. (2008).
- [60] Ponomarenko, A., Quéré, D., Clanet, C. A universal law for capillary rise in corners. *J. Fluid Mech.* vol. 666, pp. 146–154. (2011).
- [61] Kvick, M., Martinez, D.M., Hewitt, D.R., Balmforth, N.J. Imbibition with swelling: capillary rise in thin deformable porous media. *Phys. Rev. Fluids* 2, 074001. (2017).
- [62] Cai, J.C., Yu, B.M., Zou, M.Q., Luo, L. Fractal characterization of spontaneous co-current imbibition in porous media. *Energy Fuels* 24, 1860–1867. (2010).
- [63] Cai, J., B. Yu. A discussion of the effect of tortuosity on the capillary imbibition in porous media, *Transport in porous media* 89(2), 251-263. (2011).
- [64] Tribulova, T., Kotlik, P. Preparation of mortars for restoration of architectural monuments. *Ceramics - Silikaty*. 56. 269-279. (2012).

- [65] Fourmentin, M., Faure, P., Rodts, S et al. NMR observation of water transfer between a cement paste and a porous medium. *Cement and Concrete Research, Elsevier*, 95, pp.56-64. (2017).
- [66] Coussot, P. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *The European Physical Journal B*, (15). p. 557–566. (2000).
- [67] Lehmann, P., Assouline, S., Or, D. Characteristic lengths affecting evaporative drying of porous media. *Physical Review E*, 77(5) :056309, (2008).
- [68] Coussot, P., Gauthier, C., Bertrand, F. Mouvements capillaires durant le séchage d'une pâte granulaire. *C. R. Acad. Sci*, (16) p. 1101–1106. (1999).
- [69] Shokri, N., Or, D. What determines drying rates at the onset of diffusion controlled stage-2 evaporation from porous media? *Water Resources Research*, 47(9):1–8. (2011).
- [70] Yiotis, A. G., Tsimpanogiannis, I. N., Stubos, A. K., Yortos, Y. C. Pore-network study of the characteristic periods in the drying of porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, (297) p. 738–748. (2006).
- [71] Scherer, G.W. Theory of Drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1):3–14. (1990).
- [72] Thiery, J., Rodts, S., Chateau, X., Faure, P., Courtiers-Murias, D., Kodger, T. E., & Coussot, P. Water transfer and crack regimes in nanocolloidal gels. *Physical Review*. (2016).
- [73] Seck, M. D., Keita, E., Faure, P., Cavalié, P., Van Landeghem, M., Rodts, S., Coussot, P. Subflorescence and plaster drying dynamics. *Chemical Engineering Science*, 148:203–211. (2016).
- [74] Gupta, S., Huinink, H.P., Prat, M., Pel, L., Kopinga, K. Paradoxical drying of a fired-clay brick due to salt crystallization. *Chemical Engineering Science, Elsevier*, vol. 109. (2014).
- [75] Masi, M., Colella, D., Radaelli, G., Bertolini, L. Simulation of chloride penetration in cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 27: 1591–1601. (1997).
- [76] Eloukabi, H., Sghaier, N., Ben Nasrallah, S., Prat, M. Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media: The crusty–patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1–2): 80–93. (2013).
- [77] Eloukabi, H., Sghaier, N., Ben Nasrallah, S., Prat, M. Drying Experiments in a Hydrophobic Model Porous Medium in the Presence of a Dissolved Salt. *Chemical Engineering & Technology*, 34(7):1085–1094, (2011).
- [78] Huinink, H. P., Pel, L., Michels, M. A.-J. How ions distribute in a drying porous medium: A simple model. *Physics of Fluids*, Volume 14, N° 4, (2002).
- [79] Sghaier, N., Prat, M. Effect of Efflorescence Formation on Drying Kinetics of Porous Media. *Transport in Porous Media*, 80(3) :441–454. (2009).

- [80] Seck, M. D., Van Landeghem, M., Faure, P., Rodts, S. et al.. The mechanisms of plaster drying. *Journal of Materials Science*, 50(6) :2491–2501. (2015).
- [81] Derluyn, H., Moonen, P., Carmeliet, J. Modelling of moisture and salt transport incorporating salt crystallization in porous media. (2008).
- [82] Nguyen, T.Q., Petković, J., Dangla, P., Baroghel-Bouny, V. Modelling of coupled ion and moisture transport in porous building materials. *Construction and Building Materials*. (2008).
- [83] Petković, J., Huinink, H., Pel, L., Kopinga, K., Hees, R.P.J. Salt transport in plaster/substrate layers. *Materials and Structures*. 40. 475-490. (2006).

Chapitre II : Matériel et Méthodes

Sommaire

II.1 Matériaux et préparation	49
II.1.a Compresses modèles	49
II.1.b Substrat modèle	50
II.1.c Composition de la solution contaminante	52
II.2 Méthodes expérimentales	52
II.2.a Granulométrie à diffraction laser	52
II.2.a.i Principe	52
II.2.a.ii Répartition granulométrique des billes de verre	53
II.2.b Porosimétrie par intrusion de mercure	54
II.2.b.i Principe	54
II.2.b.ii Distribution de la taille des pores	55
II.2.c Microscopie électronique à balayage	57
II.2.c.i Principe	57
II.2.c.ii Microstructure des compresses	58
II.2.d Rhéométrie	59
II.2.d.i Principe	59
II.2.d.ii Appareil et protocole de mesure utilisé	59
II.2.e Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	61
II.2.e.i Principe	61
II.2.e.ii Equipement utilisé	62
II.2.f Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	62
II.2.f.i Principe	62
II.2.f.ii Equipement utilisé	63
II.3 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	63
II.3.a Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire	64
II.3.a.i Moment cinétique (spin) et moment magnétique nucléaire	64
II.3.a.ii Polarisation et précession du vecteur d'aimantation	65
II.3.a.iii Phénomène de résonance	66
II.3.a.iv Phénomènes de relaxation	67
II.3.a.v Conclusion	68
II.3.b Description des séquences RMN de base	69
II.3.b.i Séquence « impulsion-acquisition »	69
II.3.b.ii Séquence « écho de spin »	70

II.3.b.iii Séquence « CPMG » : mesure de T_2	70
II.3.b.iv Séquence « Inversion – Récupération » : mesure de T_1	71
II.3.c Principe de l’Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)	73
II.3.d Description des séquences d’IRM.....	74
II.3.d.i Séquence d’imagerie 2D.....	74
II.3.d.ii Séquence SPI.....	76
II.3.e Caractéristiques du spectromètre utilisé.....	77
II.4 Références bibliographiques	78

II.1 Matériaux et préparation

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes physiques régissant les différentes phases du procédé de décontamination à l'aide de compresses. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier des systèmes modèles dont les composants sont présentés dans cette partie.

II.1.a Compresses modèles

Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi d'utiliser des compresses modèles formulées à base de fibres de cellulose d'origine naturelle et d'argile car ces derniers représentent les deux principaux composants des compresses utilisées dans les opérations de dessalement (voir I.2.b).

Les fibres de cellulose naturelles utilisées sont des fibres Arbocel BC1000 fournies par Kremer Pigmente (Figure 30- a). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Nom du produit	Arbocel BC 1000
Teneur en cellulose (%)	99,5
Longueur moyenne des fibres (μm)	700
Epaisseur moyenne des fibres (μm)	20
Masse volumique apparente ($g.cm^{-3}$)	0,035 – 0,05
Masse volumique réelle ($g.cm^{-3}$)	1,6

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des fibres de cellulose Arbocel BC1000.

L'argile utilisée est du kaolin fournie par Sigma Aldrich (Figure 2-b). Le kaolin peut être considéré comme argile modèle car il est composé essentiellement d'un seul minéral : la kaolinite (à plus de 99%). Les particules de kaolinite se présente sous forme de plaquettes constituées d'empilements de feuillets parallèles séparés par des espaces interfoliaires d'environ 7 Å. Les caractéristiques physico-chimiques de cette argile sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Nom du produit	Kaolinite
Formule d'une unité	$Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$
Largeur moyenne d'une particule (μm)	0,1 – 4
Epaisseur moyenne d'une particule (μm)	0,05 – 2
Masse volumique apparente ($g.cm^{-3}$)	0,62
Masse volumique réelle ($g.cm^{-3}$)	2,6

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de la kaolinite.

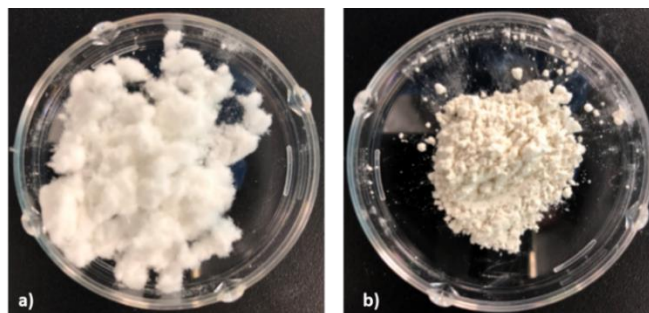


Figure 30 : a) Fibres de cellulose Arbocel BC 1000. b) Kaolinite fournie par Sigma Aldrich.

La préparation des compresses se réalise comme suit. Tout d'abord, un volume connu d'eau ultra-pure Milli-Q® est versé dans un récipient adapté. Ensuite, la quantité de solide (fibres de cellulose et/ou kaolin), préalablement pesée et mélangée, est ajoutée progressivement sous agitation, à l'aide d'un agitateur trois pales, jusqu'à obtenir un mélange homogène (Figure 31).



Figure 31 : Comresse mixte à base de kaolin et de fibres de cellulose.

Dans la suite de ce document, nous avons choisi d'utiliser une norme pour désigner la composition des compresses en fonction des proportions massiques. Le tableau ci-dessous présente quelques exemples illustrant la notation adoptée :

Nom de la compresse	Composition de la compresse
KE 1-1	Comresse à base de kaolin (K) et d'eau (E). 1 g d'eau utilisé pour 1 g de kaolin.
CE 1-12	Comresse à base de fibres de cellulose (C) et d'eau (E). 12 g d'eau utilisés pour 1 g de cellulose.

Tableau 6 : Norme utilisée pour désigner la composition des compresses dans ce travail.

II.1.b Substrat modèle

Au cours de cette étude, nous avons choisi de travailler avec des milieux poreux modèles dans le but d'étudier les différents mécanismes de transfert d'eau à l'intérieur d'un système modèle « compresse/substrat ». Le choix du substrat modèle s'est ainsi porté sur un empilement de billes de verre sphériques qui est classiquement utilisé dans la littérature pour l'étude des transferts hydriques en milieux poreux. En effet, la structure simple (billes de verre relativement monodisperses) de ce substrat permet de s'affranchir des différentes interactions eau-substrat

qui peuvent avoir lieu dans le cas de matériaux poreux complexes (matériaux cimentaires, sols, bitumes...) tout en représentant au mieux la structure poreuse de ces derniers.

Les billes de verre (Figure 32) sont fournies par la société CVP (Abrasive & Broyage) et leur composition chimique est reportée dans le tableau ci-dessous :

Composition chimique	
SiO ₂	70 – 73 %
Al ₂ O ₃	0,5 – 2 %
CaO	7 – 11 %
Na ₂ O	13 – 15 %
MgO	3 – 5 %
K ₂ O	0,2 – 6 %

Tableau 7 : Composition chimique des billes de verres fournies par la société CVP (Abrasive & Broyage)

Avant chaque essai, un nettoyage des billes est réalisé afin d'éliminer les impuretés pouvant s'être accumulées sur leur surface et d'avoir ainsi un état de surface des billes reproductible sur l'ensemble des tests. Ce traitement de surface est effectué en trois temps : rinçage à l'isopropanol (Fisher Scientific), à l'acétone (VWR Chemicals) puis à l'eau ultra-pure Milli-Q®. Les billes sont finalement séchées à l'étuve et passées au tamis pour éliminer les agrégats susceptibles d'être formés pendant le séchage.

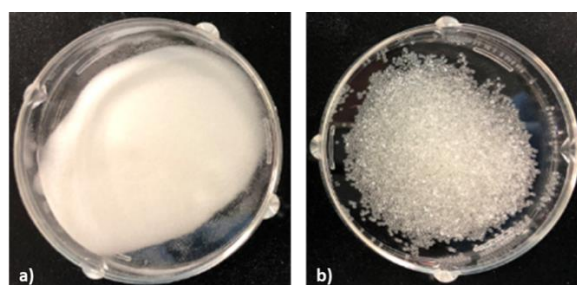


Figure 32 : Billes de verre fournies par CVP (Abrasive & Broyage). a) 45-90 μm . b) 400-500 μm .

L'empilement de billes de verre est ensuite réalisé en versant les billes dans un récipient adapté et en les compactant par vibrations (Figure 33).

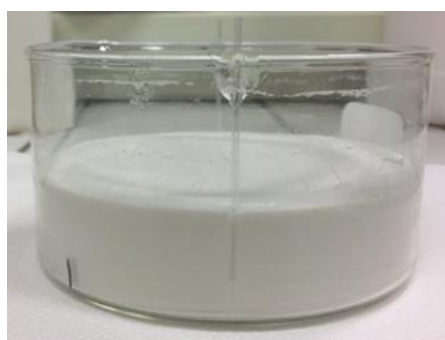


Figure 33 : Illustration du substrat modèle : empilement de billes de verre (45-90 μm).

II.1.c Composition de la solution contaminante

La solution utilisée pour la contamination des substrats modèles (voir chapitre 5) est une solution aqueuse de nitrate de césium inactif (^{133}Cs). En effet, le césium 133 (^{133}Cs) est un isotope stable du césium et est donc largement utilisé en laboratoire comme simulant du césium actif (^{137}Cs). La poudre de nitrate de césium utilisée est fournie par Alfa Aesar. Ses principales propriétés sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Nom du produit	Nitrate de césium
Composition du produit	CsNO_3
Forme	Poudre cristalline
Pureté (%)	99,99
Masse molaire (g/mol)	194,91
Densité (g/mL) à 25°C	3,68
Solubilité dans l'eau (mg/mL) à 25°C	100

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du nitrate de césium fournie par Alfa Aesar.

Cette poudre de nitrate de césium (Figure 34) est ajoutée à un volume d'eau ultra-pure Milli-Q® à une concentration prédéfinie puis la solution est agitée pendant 2 h afin d'accélérer la dissolution.



Figure 34 : Nitrate de césium fournie par Alfa Aesar.

II.2 Méthodes expérimentales

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont décrites dans cette partie. Seule la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est présentée séparément et plus en détail par la suite du fait de sa très large utilisation dans le cadre de cette thèse.

II.2.a Granulométrie à diffraction laser

II.2.a.i Principe

La granulométrie à diffraction laser est une technique expérimentale qui permet de mesurer la taille des particules (plus exactement leur diamètre) et de déterminer leur fréquence statistique en fonction de cette taille. Cette technique est basée sur la diffraction de lumière. En effet, lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, des franges de diffraction sont observées. Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté ainsi que l'angle de

diffraction varie en fonction de la taille des particules. À noter que cette théorie n'est valide que pour des particules de taille supérieure à la longueur d'onde du faisceau laser.

Les particules sont tout d'abord dispersées dans de l'eau au sein d'un grand réservoir en agitation permanente. Une première mesure du bruit de fond doit ainsi être réalisée afin de prendre en considération la diffraction du faisceau laser par l'eau. La solution est ensuite injectée dans la cellule de mesure. Chaque particule passant devant le faisceau lumineux dévie alors la lumière et le rayonnement diffracté est analysé grâce à un détecteur. Les données sont finalement traitées par des calculs implémentés dans le logiciel de l'appareil. Les analyses de granulométrie à diffraction laser ont été réalisées avec un appareil CILAS 1090 (Figure 35).

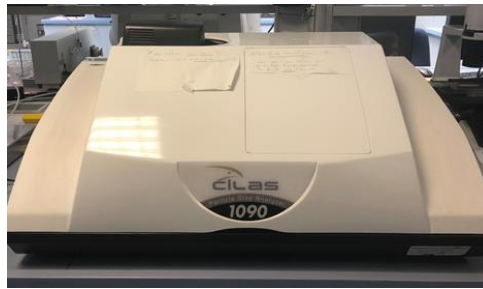


Figure 35 : Granulomètre à diffraction laser CILAS 1090.

II.2.a.ii Répartition granulométrique des billes de verre

Les billes de verre (45-90 μm : gamme définie par le fournisseur) ont été principalement utilisées dans ce travail. Leur répartition granulométrique, mesurée par granulométrie à diffraction laser, est donnée Figure 36.

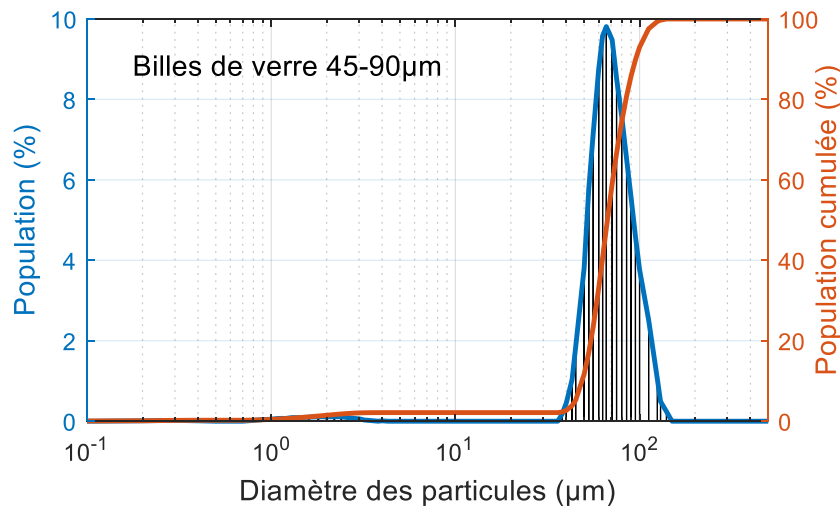


Figure 36 : Répartition granulométrique des billes de verre de la gamme 45-90 μm

Nous observons ainsi que le diamètre des billes est bien compris entre 45 et 90 μm , avec un diamètre médian D50% autour de 65 μm . Ce diamètre médian signifie que 50 % des billes possèdent un diamètre inférieur à cette valeur. Dans la suite de cette étude, la notation EBV

D50% sera utilisée pour désigner l'empilement de billes de verre dont le diamètre moyen des billes est égal à D50% (EBV 65 μ m par exemple).

Le même travail de caractérisation a été réalisé pour les autres gammes de billes utilisées dans ce travail. Les courbes présentant la population cumulée en fonction du diamètre des billes sont présentées dans la figure ci-dessous :

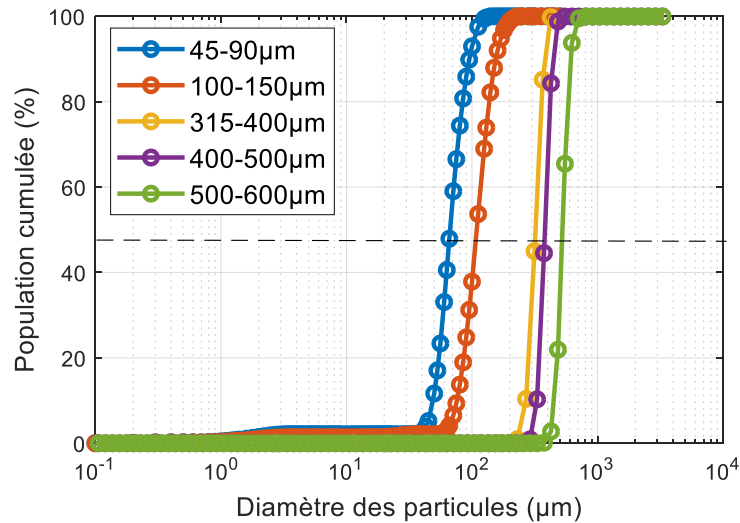


Figure 37 : Evolution de la population cumulée en fonction du diamètre des billes pour les différentes gammes utilisées. La ligne pointillée correspond à la valeur de la population cumulée de 50 % permettant de définir le diamètre médian D50%.

Le tableau ci-dessous résume les diamètres médians déterminés pour chacune des gammes de billes utilisées :

Gamme de billes de verre (μ m)	Diamètre médian D50% (μ m)
45-90	65
100-150	110
315-400	320
400-500	409
500-600	560

Tableau 9 : Diamètres médians mesurés pour l'ensemble des gammes de billes de verres utilisées.

II.2.b Porosimétrie par intrusion de mercure

II.2.b.i Principe

La porosimétrie par intrusion de mercure est l'une des techniques expérimentales les plus utilisées pour déterminer la distribution de tailles de pores des matériaux poreux. Le matériau est préalablement séché et introduit dans une enceinte à pression atmosphérique. L'air est extrait de l'enceinte contenant le milieu poreux afin de vider les pores autant que possible. Le mercure est ensuite injecté dans l'enceinte pour envahir les pores.

D'après la loi de Laplace [1], l'intrusion de mercure dans un pore sphérique de rayon r_p requiert une pression d'injection P_{inj} tel que :

$$P_{inj} = \frac{2\sigma_{m-a}\cos(\theta)}{r_p} \quad (II.1)$$

où σ_{m-a} est la tension interfaciale entre le mercure et l'air ($\sigma_{m-a} = 480 \text{ mN/m}$ à 25°C), θ est l'angle de contact entre le solide et le mercure ($\theta \approx 135^\circ$) et r_p est le rayon du pore.

Si la pression d'injection du mercure dans l'enceinte est augmentée progressivement, le mercure pourra envahir de plus en plus de petits pores. Les plus gros pores seront les premiers à être imprégnés par le mercure puis, lorsqu'on augmente la pression, des pores de plus en plus petits seront progressivement envahis. La corrélation entre le volume de mercure injecté dans l'enceinte et sa pression d'injection augmentée par paliers successifs permet finalement d'obtenir la distribution de tailles de pores au sein du matériau poreux.

Dans le cadre de notre étude, le porosimètre par intrusion de mercure AutoPore IV 9500 de Micromeritics (Figure 38) a été utilisé. Cet appareil permet de balayer une large gamme de taille de pores allant de 5 nm à 500 μm .



Figure 38 : Porosimètre à mercure AutoPore IV 9500 de Micromeritics.

II.2.b.ii Distribution de la taille des pores

La connaissance de la distribution de la taille des pores des différents composants de nos systèmes (compresses et substrat) est indispensable pour la compréhension des mécanismes physiques gouvernant les transferts hydriques dans et entre ces derniers.

Dans le cas d'un empilement de billes de verre sphériques de diamètre D_b , le rayon des pores de ce substrat modèle peut être estimé, par des considérations géométriques, à $r_p \approx D_b/6$. Ainsi, le rayon des pores de l'EBV 65 μm est estimé autour de 10 μm .

La porosimétrie par intrusion de mercure a été utilisée pour caractériser la distribution de taille des pores au sein des compresses modèles (KE 1-1 et CE 1-12). L'utilisation de cette

technique n'étant possible qu'à l'état sec, les compresses ont été préalablement séchées avant leur analyse. Ainsi, les valeurs déterminées ne donnent accès qu'à la taille des pores des compresses suite à leur contraction lors du séchage (voir I.5.c).

➤ Comprime à base de kaolin KE 1-1 :

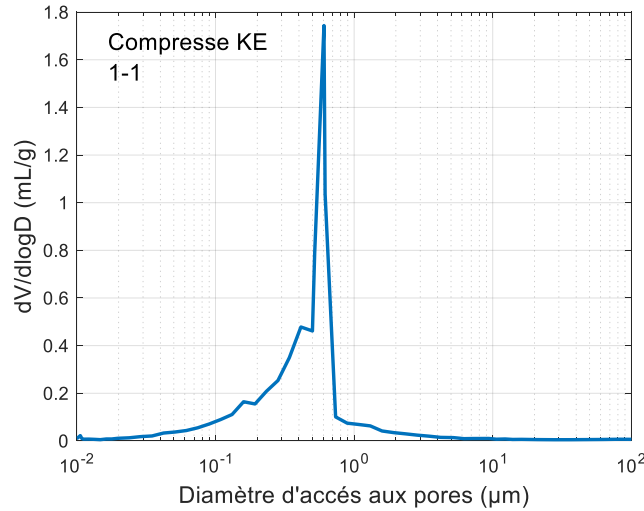


Figure 39 : Distribution de la taille des pores d'une compresse kaolin KE 1-1.

La compresse à base de kaolin KE 1-1 possède principalement des pores dont le diamètre est compris entre 0,1 μm et 1 μm , avec un pic centré autour de 0,5 μm . De plus, la valeur de la porosité mesurée est $\varepsilon = 52 \%$.

➤ Comprime à base de cellulose CE 1-12

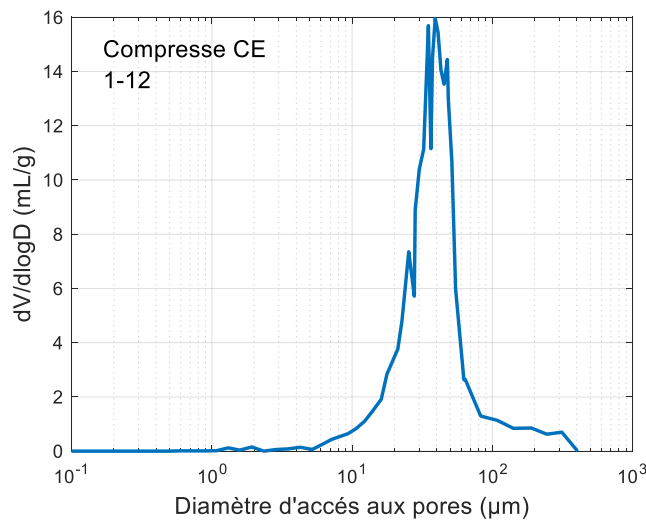


Figure 40 : Distribution de la taille des pores d'une compresse cellulose CE 1-12.

La compresse à base de cellulose CE 1-12 possède des pores dont le diamètre est compris entre 10 μm et 100 μm , avec un pic centré autour de 50 μm . La valeur de la porosité mesurée est $\varepsilon = 90 \%$.

Malgré la fragilité des compresses à l'état sec (risque de fissuration sous l'effet de la pression d'injection du mercure), la reproductibilité des mesures a pu être vérifiée et la comparaison avec les résultats issus de la littérature [2] a montré un bon accord.

II.2.c Microscopie électronique à balayage

II.2.c.i Principe

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique qui permet d'observer la topographie de surfaces en produisant des images en haute résolution. Son principe repose sur les interactions entre électrons et matière. Cette technique consiste à utiliser un faisceau d'électron qui balaie progressivement la surface de l'échantillon à examiner. L'interaction entre ces électrons et la surface de l'échantillon produit en réponse des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X qui sont analysés par différents détecteurs. Ce processus est reproduit en tout point de la surface et l'ensemble des signaux recueillis permet de reconstruire la topographie de la surface étudiée, voire une cartographie chimique de sa composition.

Dans le cadre notre étude, les analyses MEB ont été réalisées via l'appareil FEI INSPECT S50 (Figure 41). Une préparation préalable minutieuse des échantillons est exigée. En effet, la qualité des images obtenues par MEB dépend fortement de la qualité de l'échantillon préparé. La surface de ce dernier doit être propre, plate, sèche et doit surtout pouvoir conduire l'électricité. Par conséquent, une étape de métallisation des échantillons est nécessaire. Elle consiste à déposer une fine couche d'un métal (souvent de l'or, du platine ou du palladium) de quelques dizaines de nanomètres sur la surface de l'échantillon afin de la rendre conductrice.

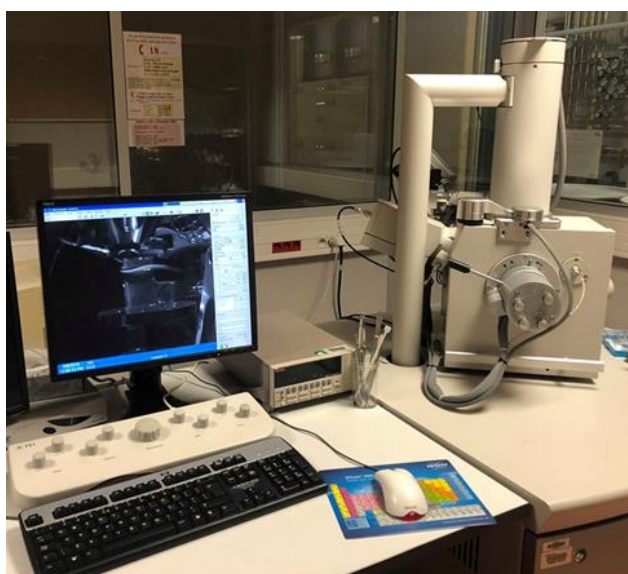


Figure 41 : Microscope électronique à balayage FEI INSPECT S50.

II.2.c.ii Microstructure des compresses

La microscopie électronique à balayage est utilisée afin de caractériser la microstructure des compresses modèles à l'état sec. Cette technique sera également utilisée dans le chapitre 5 pour déterminer les zones de formation de cristaux dans les compresses suite à des expériences de décontamination (section V.3).

Les images MEB de la compresse KE 1-1 ont permis d'observer la forme des feuillets de kaolin (fines plaquettes de quelques micromètres de longueur) ainsi que leur organisation complexe au sein de la compresse (Figure 42). La taille de pores mesurée grâce à ces images (interstices entre les plaquettes agglomérées) est de l'ordre du micromètre, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par porosimétrie à intrusion de mercure.

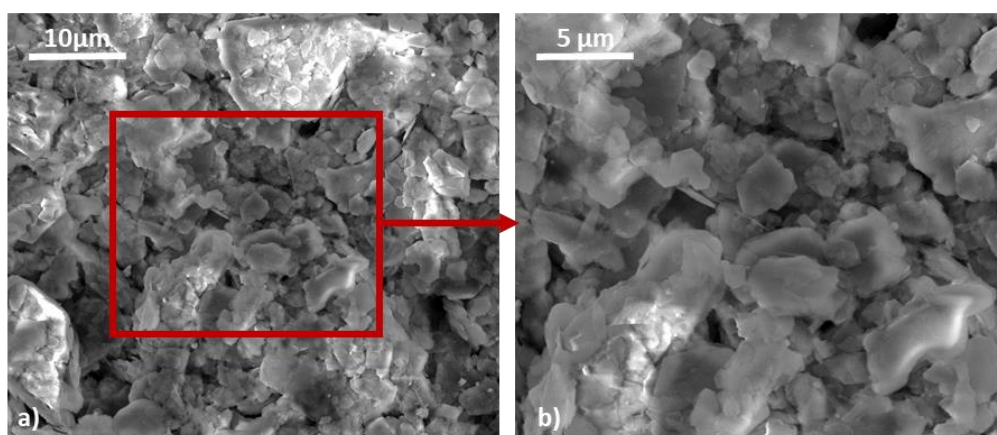


Figure 42 : Images MEB de la microstructure d'une compresse kaolin KE 1-1 à l'état sec.

Dans le cas de la compresse CE 1-12, l'image MEB (Figure 43) montre que les fibres de cellulose (d'une épaisseur d'environ 20µm) sont enchevêtrées au sein de la compresse. La taille des pores mesurée est de quelques dizaines de micromètre (en accord avec les résultats de la porosimétrie à intrusion de mercure).

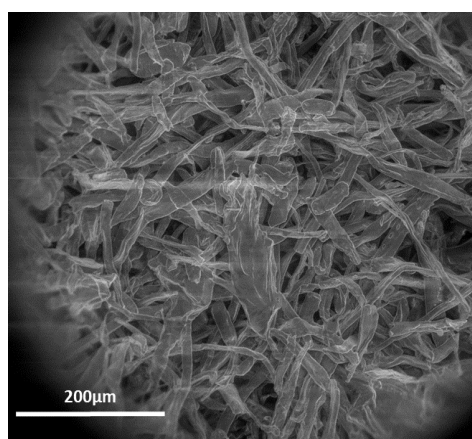


Figure 43 : Image MEB de la microstructure d'une compresse cellulose CE 1-12 à l'état sec.

II.2.d Rhéométrie

II.2.d.i Principe

La rhéométrie est une technique qui permet de caractériser les propriétés rhéologiques de matériaux, autrement dit les relations entre les contraintes au sein d'un matériau et l'histoire des déformations qu'il a subies. La rhéologie des matériaux est une science très vaste. Par conséquent, nous n'allons développer dans cette partie que son utilisation dans le cadre de notre travail afin de caractériser le comportement rhéologique des compresses (à base de kaolin) qui font partie de la catégorie des « fluides à seuil ». Un fluide à seuil se comporte comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à une certaine valeur appelée contrainte seuil τ_0 (il est donc « au repos »). Au-delà de cette contrainte seuil, il se comporte comme un liquide visqueux et s'écoule. Ainsi, leurs propriétés mécaniques peuvent être considérées comme intermédiaires entre celles des liquides et des solides [3]. Ces propriétés sont généralement dues à la nature complexe de la microstructure des matériaux (émulsions, polymères, suspensions granulaires ...).

Ce double comportement est un critère important dans le cas d'une compresse. En effet, afin de pouvoir l'appliquer aisément sur la surface d'un milieu poreux, une compresse doit posséder un comportement de liquide visqueux. Une fois étalée sur la paroi (au « repos »), la compresse doit garder sa forme et ne pas s'écouler, notamment sous l'effet de son propre poids (lors d'une application sur paroi verticale par exemple). En effet, la contrainte gravitaire exercée sur un fluide à seuil d'épaisseur h , étalé sur un mur vertical, est de l'ordre de ρgh . Par conséquent, la contrainte seuil de la compresse doit être supérieure à cette contrainte gravitaire pour que la compresse ne s'écoule pas.

II.2.d.ii Appareil et protocole de mesure utilisé



Figure 44 : Rhéomètre rotatif TA instrument Discovery HR-1 équipé d'une géométrie plan-plan rugueux.

Les études du comportement rhéologique des compresses ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif TA instrument Discovery HR-1 (Figure 44). L'objectif est de mesurer les contraintes seuils de différentes formulations de compresses à base de kaolin (utiles pour la section III.2.a.iv). Pour ce faire, une géométrie plan-plan rugueux d'un diamètre de 40 mm a été utilisée et la compresse est placée entre les deux plans parallèles. L'entrefer (distance entre les deux plans) est réglé à 1 mm et une séquence de fluage [4] est lancée. Cette séquence consiste à soumettre la pâte à un taux de cisaillement constant ($\dot{\gamma} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) pendant une courte durée (150 s) et mesurer l'évolution de la contrainte en fonction du temps (et donc de la déformation). La Figure 45 présente les résultats obtenus pour une compresse KE 1-1 :

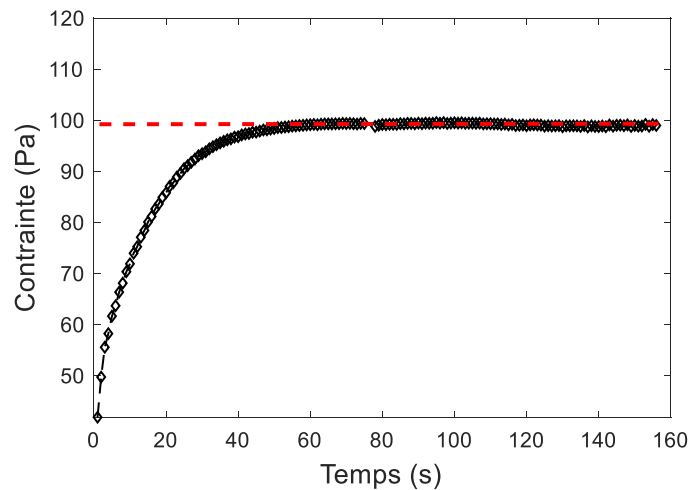


Figure 45 : Evolution de la contrainte en fonction du temps lors d'un test de fluage ($\dot{\gamma} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) réalisé sur une compresse KE 1-1.

Nous retrouvons ainsi un premier régime où la contrainte augmente en fonction de la déformation, ce qui représente le comportement élastique (régime solide) de la compresse. Ensuite, au-dessus d'une certaine déformation, la contrainte atteint un plateau qui représente le comportement visqueux (régime liquide) de la compresse. Dans cette configuration (faible taux de cisaillement), la valeur de la contrainte au niveau du plateau correspond à la contrainte seuil de la pâte [4]. Ainsi, nous obtenons une contrainte seuil d'environ 100 Pa pour la compresse KE 1-1 (concentration massique en kaolin de 50%). A noter que pour chaque formulation étudiée, la mesure est répétée au moins trois fois et l'écart relatif entre les différentes mesures est inférieur à 10 %. Ainsi, cette approche simple et rapide permet une mesure fiable de la contrainte seuil des compresses à base de kaolin.

Le même protocole a été utilisé pour mesurer la contrainte seuil de différentes compresses à base de kaolin à différentes concentrations massiques. La Figure 46 présente l'évolution de la contrainte de seuil des compresses en fonction de leur concentration en kaolin. On observe alors que, plus on augmente la concentration en kaolin de la compresse plus sa contrainte seuil est grande. Un fit bi-exponentiel ($R^2 = 0,99$) peut être utilisé afin d'extrapoler les valeurs de la contrainte seuil pour les autres concentrations en kaolin.

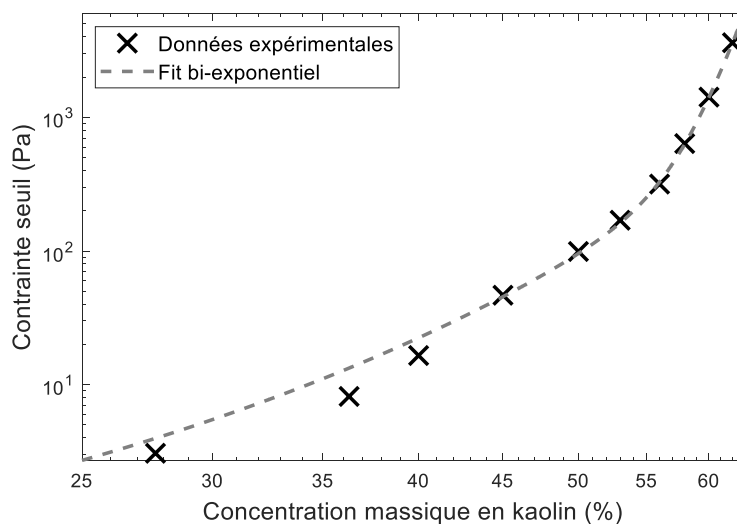


Figure 46 : Evolution de la contrainte seuil d'une compresse à base de kaolin en fonction de sa concentration massique en solide. La ligne discontinue présente un fit bi-exponentiel ($R^2 = 0,99$) permettant d'extrapoler les valeurs de la contrainte seuil pour les autres concentrations en kaolin.

II.2.e Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

II.2.e.i Principe

La spectrométrie d'absorption atomique, notée SAA dans la suite de ce document, permet le dosage mono-élémentaire de cations jusqu'au $\mu\text{g/L}$ (ppb) au sein d'échantillons liquides. Cette méthode analytique présente ainsi une grande sensibilité et permet des mesures rapides.

Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique est basé sur la théorie de quantification de l'énergie. En effet, chaque élément possède un nombre d'électrons associés à son noyau. Ces électrons sont organisés selon la configuration la plus stable dite « état de base ». Lorsqu'une énergie est fournie à l'atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique instable dite « état d'excitation ». En retournant à l'état fondamental « état de base », l'atome libère alors une énergie lumineuse spécifique et d'une intensité proportionnelle à la concentration de l'élément à analyser.

Cependant, l'analyse des éléments n'est possible qu'au sein d'un milieu gazeux. Ainsi, la première étape de l'analyse consiste à transformer l'échantillon liquide en vapeur atomique en le chauffant dans l'instrument à une température entre 2000 et 3000°C. Dans notre cas, cela est réalisé en brûlant la solution de l'échantillon dans une flamme générée par la combustion d'un mélange air/acétylène (spectrométrie d'absorption atomique par flamme). Cette étape, appelée « atomisation » permet de couper les liaisons chimiques et transformer les éléments à l'état atomique gazeux.

Dans un second temps, une lampe à cathode creuse (source de rayonnement électromagnétique) fournit aux atomes une énergie lumineuse composée de longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément à doser. Ce dernier passe donc de son état stable « état de base » à un état instable « état d'excitation ». Un détecteur permet par la suite de mesurer l'intensité

lumineuse absorbée (lumière incidente) ainsi que l'intensité lumineuse émise pour revenir à l'état de base (lumière transmise). L'absorbance, définie comme le logarithme du rapport des intensités de la lumière incidente et transmise, est alors proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser selon la loi de Beer-Lambert [5] :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = K \cdot N_0 \cdot l \quad (II.2)$$

I_0 et I : intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise, K : coefficient définissant la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume ($mol \cdot l^{-1}$), l : épaisseur d'absorption (cm).

II.2.e.ii Equipement utilisé

Dans le cadre de ce travail, la spectrométrie d'absorption atomique par flamme a été utilisée pour déterminer les quantités de contaminants (^{133}Cs) extraites du milieu poreux modèle (empilement de billes de verre) par différentes compresses (V.2.c). Les analyses par SAA ont été effectuées via l'appareil PERKIN ELMER AAnalyst 400 (Figure 47). La solution de référence utilisée pour la calibration de l'appareil est l'eau d'Evian.

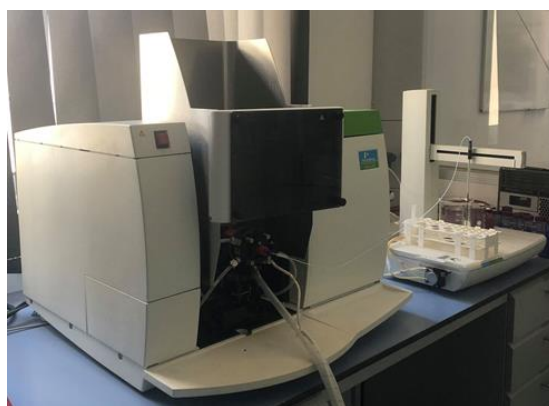


Figure 47 : Spectromètre d'absorption atomique PERKIN ELMER AAnalyst 400.

II.2.f Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

II.2.f.i Principe

La spectrométrie à plasma à couplage inductif est une méthode d'analyse chimique qui permet le dosage de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique avec une sensibilité de l'ordre du ng/L (ppt). Les seuls éléments ne pouvant être mesurés par cette méthode sont H, C, O, N et les halogènes. Outre cette possibilité de pouvoir doser bon nombres d'éléments, cette méthode permet un dosage rapide grâce à sa capacité à analyser les différents éléments simultanément.

La première étape de cette méthode analytique consiste à injecter l'échantillon dans un plasma (flamme extrêmement chaude $T \sim 6000K$) d'argon ou d'hélium. Cette étape a pour but d'ioniser l'échantillon (appelée aussi atomisation ou excitation thermique).

Ensuite, la quantification des éléments présents peut être réalisée soit à l'aide d'un Spectromètre à Emission Optique (OES), soit avec un Spectromètre de Masse (MS). Dans le cadre de cette étude, un Spectromètre à Emission Optique a été utilisé. Ainsi, les électrons des atomes excités vont émettre des photons lorsqu'ils retournent à l'état de base. L'énergie de ces photons étant caractéristique des éléments à doser (longueur d'onde spécifique à chaque élément), la quantification de cette énergie va alors permettre de mesurer la concentration élémentaire par confrontation à une calibration externe.

II.2.f.ii Equipement utilisé

Les différentes analyses par ICP-OES ont été effectuées via l'appareil Thermo Scientific iCAP 6000 Series (Figure 48). La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP a été notamment utilisée pour doser différents éléments (Al, Ca, K, Mg, Na, Si) susceptibles d'être relargués par les billes de verre (composant le substrat modèle) suite à leur mise en contact avec la solution de contamination (V.1.b).



Figure 48 : Spectromètre à plasma à couplage inductif Thermo Scientific iCAP 6000 Series.

II.3 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire a été grandement utilisée dans ce travail. En effet, cette technique non destructive nous a permis de suivre la quantité d'eau et sa distribution à l'intérieur de nos systèmes poreux. Ainsi, nous avons pu quantifier les transferts hydriques ayant lieu entre la compresse et le substrat (Chapitre III et Chapitre IV). Nous consacrons donc cette partie à la présentation de la résonance magnétique nucléaire et à la description des différentes séquences utilisées dans le cadre de ce travail.

La résonance magnétique est issue d'une série de découvertes scientifiques réalisées tout au long du XX^{ème} siècle et qui commencent avec les débuts de la physique quantique. En 1900, Sir Joseph Larmor décrit ainsi la précession du moment magnétique des électrons et des protons. Le phénomène de résonance magnétique nucléaire est ensuite mis en évidence dans les années 1930 par les travaux d'Isaac Isidor Rabi. La spectroscopie par RMN sera finalement introduite par Felix Bloch et Edward M. Purcell qui réalisent la première mesure de résonance magnétique nucléaire en 1946, et obtiendront le prix Nobel de physique en 1952 [6].

II.3.a Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) peut être décrite par deux modèles : la mécanique classique et la mécanique quantique. Le modèle classique permet de mieux comprendre le phénomène à l'échelle macroscopique, et le modèle quantique à l'échelle de l'atome. Nous avons choisi, pour des raisons de simplicité, de nous baser principalement sur le modèle classique pour présenter le principe de la résonance magnétique nucléaire.

II.3.a.i Moment cinétique (spin) et moment magnétique nucléaire

Le noyau d'un atome est constitué d'un certain nombre de protons et neutrons (nucléons). Ces derniers sont animés d'un mouvement collectif complexe comportant en particulier une rotation individuelle autour d'un axe passant par leurs propres centres. Une particule qui tourne induit autour d'elle un moment cinétique ou « spin » représenté par un vecteur $\vec{S}$ aligné à son axe de rotation. Le moment cinétique (ou spin) est donc défini par le nombre de protons et de neutrons constituant le noyau ainsi que par leurs orientations. En physique quantique, le spin est défini comme une des propriétés internes des particules, au même titre que la masse ou la charge électrique.

Le champ magnétique induit par ce mouvement de rotation des charges, représenté par un vecteur d'aimantation $\vec{\mu}$, est appelé moment magnétique nucléaire (Figure 49). Il est lié au moment cinétique (ou spin) par le rapport gyromagnétique γ (spécifique à chaque noyau) : $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$.

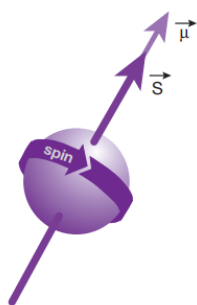


Figure 49 : Illustration du moment cinétique $\vec{S}$ et du moment magnétique $\vec{\mu}$ [7]

Selon le modèle dit « en couche », les nucléons (protons et neutrons) vont se répartir sur différentes couches d'énergies (comme les électrons). Sur ces couches, les protons d'une part et les neutrons d'autre part s'apparient et leurs moments magnétiques s'annulent deux par deux dans le but de maintenir un niveau d'énergie nucléaire peu élevé et le plus stable possible. De ce fait, seuls les atomes à nombre de masse (nombre de nucléons) impair possèdent un moment magnétique « total » non nul appelé moment magnétique intrinsèque. Ainsi, l'un des principaux noyaux possédant d'intéressantes propriétés magnétiques est le noyau d'hydrogène. En effet, le noyau d'hydrogène possède un moment magnétique intrinsèque (protonique) élevé, ce qui explique son rôle important dans le monde de la RMN aujourd'hui (plus de 90% des études). On parle alors de RMN « protonique » ou « du proton ».

II.3.a.ii Polarisation et précession du vecteur d'aimantation

La Résonance Magnétique Nucléaire consiste à étudier les modifications d'aimantation des noyaux sous l'action conjointe de deux champs magnétiques : un champ magnétique fixe élevé $\vec{B}_0$ (par convention, $\vec{B}_0$ est orienté dans la direction Oz du système de référence orthonormé utilisé tel que $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$) et un champ magnétique tournant $\vec{B}_1$ (onde électromagnétique ou radiofréquence RF). En l'absence de champ magnétique externe, les vecteurs d'aimantation microscopique ($\vec{\mu}$) au sein d'un échantillon s'orientent de façon aléatoire en tous sens et leur résultante est nulle ($\sum \vec{\mu} = 0$). Dans ce cas, on n'observe pas de vecteur d'aimantation macroscopique ($\vec{M} = \sum \vec{\mu} = 0$). Cependant, en présence d'un champ magnétique externe, les vecteurs d'aimantation microscopique s'orientent dans la direction de ce dernier (telle une boussole dans un champ magnétique terrestre) et leur résultante devient non nulle $\vec{M} = \sum \vec{\mu} \neq 0$. Un vecteur d'aimantation macroscopique $\vec{M}$ est ainsi créé (Figure 50).

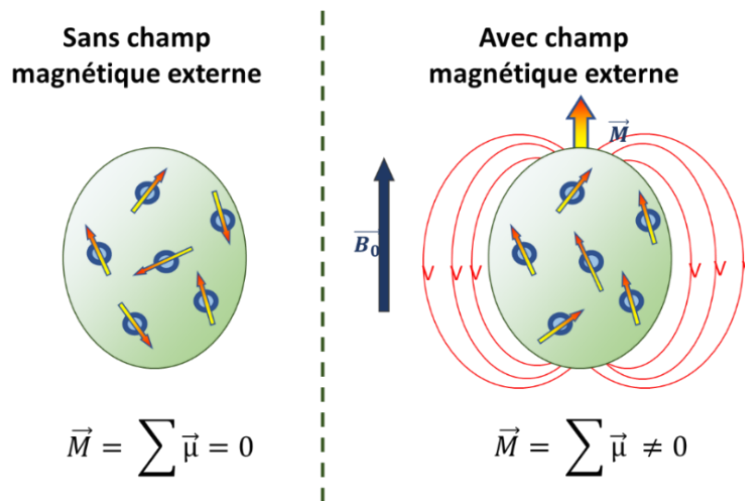


Figure 50 : Polarisation des vecteurs d'aimantation grâce à un champ magnétique externe

En réalité, les vecteurs d'aimantation microscopique ne sont pas parfaitement alignés selon $\vec{B}_0$. Ils tournent individuellement autour de $\vec{B}_0$ (phénomène appelé « précession ») à une fréquence angulaire ω_0 , dite aussi fréquence de Larmor (Figure 51). Cette dernière est proportionnelle à B_0 selon l'équation de Larmor : $\omega_0 = \gamma B_0$ avec γ le rapport gyromagnétique (spécifique à chaque noyau).

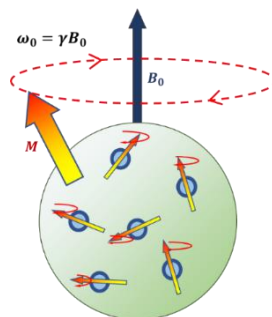


Figure 51 : Précession du vecteur d'aimantation macroscopique à la fréquence de Larmor

Ainsi, en dehors de l'équilibre, la précession individuelle des vecteurs d'aimantation microscopique $\vec{\mu}$ est transmise au vecteur d'aimantation macroscopique $\vec{M}$. Ce dernier va alors lui aussi tourner autour du champ magnétique externe $\vec{B}_0$ à la fréquence angulaire ω_0 et ce jusqu'à atteindre l'équilibre tel que : $\vec{M} = M_0 \vec{e}_z$. En général, l'amplitude du vecteur d'aimantation macroscopique à l'équilibre M_0 ne représente que quelques parties par million du champ magnétique externe B_0 . Il est donc « infiniment petit » par rapport à B_0 et il s'avère impossible à mesurer directement (selon O_z).

Pour pouvoir le mesurer, le vecteur d'aimantation macroscopique doit être basculé dans le plan xOy perpendiculaire à l'axe O_z (Figure 52), d'où l'intérêt d'appliquer le deuxième champ magnétique transversal $\vec{B}_1$ (impulsion RF).

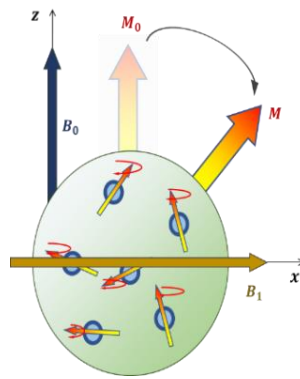


Figure 52 : Effet de l'impulsion RF sur le vecteur d'aimantation macroscopique

II.3.a.iii Phénomène de résonance

Le deuxième champ magnétique $\vec{B}_1$ est appliqué dans le plan xOy (par convention, selon O_x). L'apport d'énergie de ce deuxième champ perturbe alors l'état d'équilibre en faisant basculer le vecteur d'aimantation macroscopique, initialement à l'équilibre selon O_z , dans le plan xOy . Cependant, pour que le transfert d'énergie ait lieu, il faut que la fréquence de rotation ω_r du champ magnétique tournant $\vec{B}_1$ soit égale à la fréquence de Larmor ω_0 . On dit alors que les deux systèmes sont en résonance ($\omega_r = \omega_0$).

En pratique, le champ magnétique $\vec{B}_1$ n'est appliqué que pendant des périodes très courtes (quelques millisecondes) permettant de basculer $\vec{M}$ d'un angle θ proportionnel à la durée d'application de ce champ. On parle alors d'impulsion radiofréquence (RF) ou d'excitation RF. Pendant toute la durée de l'impulsion RF, le vecteur d'aimantation macroscopique $\vec{M}$, tout en continuant à tourner autour de $\vec{B}_0$ (à la fréquence ω_0), va se mettre également à précesser autour de $\vec{B}_1$ à la fréquence angulaire $\omega_1 = \gamma B_1$. Ce mouvement de double précession peut être représenté comme ci-dessous.

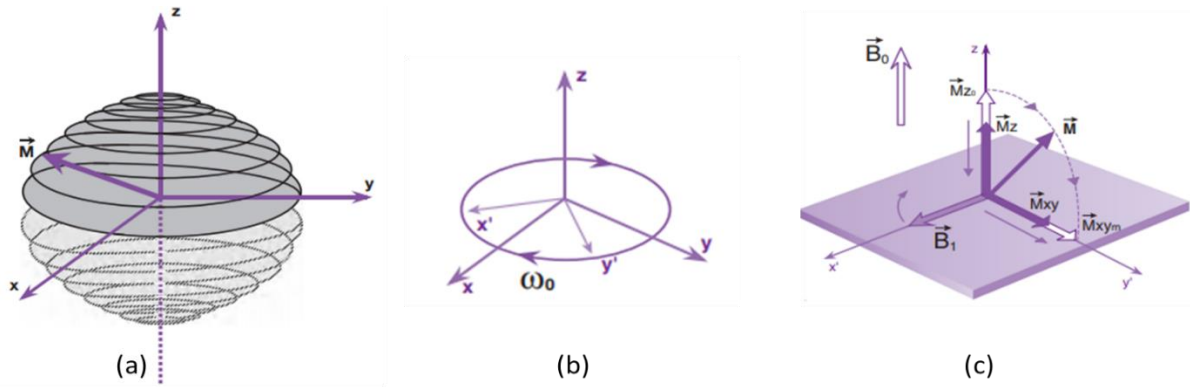


Figure 53 : (a) Mouvement de double précession décrit par l'extrémité du vecteur d'aimantation. (b) Référentiel tournant ($x'Oy'$) à la fréquence angulaire ω_0 par rapport au référentiel fixe (xOy). (c) Précession du vecteur d'aimantation autour de $\vec{B}_1$ dans le référentiel tournant [7].

En se plaçant dans le référentiel tournant ($x'Oy'$) à la fréquence angulaire ω_0 par rapport au référentiel fixe xOy , un seul mouvement de précession peut être observé : la précession autour de $\vec{B}_1$ (axe Ox'). La conséquence d'une impulsion RF de 90° est alors une simple bascule du vecteur $\vec{M}$ autour de $\vec{B}_1$ (diminution de la composante longitudinale $\vec{M}_z$ et augmentation de la composante transversale $\vec{M}_{xy}$) comme présenté sur la Figure 53-(c).

II.3.a.iv Phénomènes de relaxation

Une fois l'impulsion RF arrêtée, l'échantillon revient à son état d'équilibre suivant deux phénomènes de relaxation (Figure 54). Ces phénomènes sont caractéristiques de l'isotope considéré ainsi que de l'environnement dans lequel il se trouve. D'une part, l'aimantation longitudinale $\vec{M}_z$ augmente (relaxation T_1) et, d'autre part, l'aimantation transversale $\vec{M}_{xy}$ décroît (relaxation T_2).

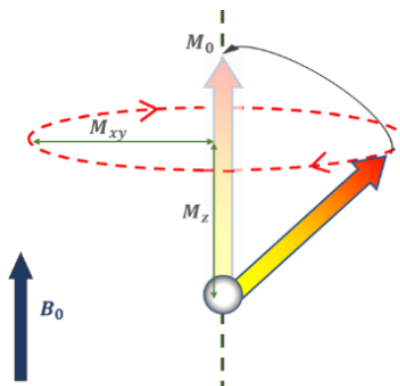


Figure 54 : Illustration de la relaxation du vecteur d'aimantation après l'arrêt de l'impulsion RF.

➤ Relaxation longitudinale « T_1 » :

L'impulsion RF 90° a pour conséquence de faire « disparaître » la composante longitudinale $\vec{M}_z$ en basculant l'aimantation $\vec{M}$ dans le plan xOy . Dès l'arrêt de l'impulsion, l'aimantation longitudinale $\vec{M}_z$ augmente alors progressivement : c'est la relaxation

longitudinale (appelée aussi relaxation « spin-réseau »). L'augmentation de l'aimantation longitudinale se fait selon une exponentielle croissante (Figure 55-a) où la constante du temps T_1 (en millisecondes) correspond à 63% du temps du rétablissement total tel que :

$$M_z(t) = M_0(1 - A * \exp(-\frac{t}{T_1})) \quad (II.3)$$

où A est une constante en théorie égale à 2 et M_0 est l'amplitude du vecteur d'aimantation macroscopique à l'équilibre ($\vec{M} = M_0 \vec{e}_z$)

➤ Relaxation transversale « T_2 » :

L'impulsion RF 90° a pour conséquence de faire apparaître la composante transversale $\vec{M}_{xy}$ du vecteur d'aimantation $\vec{M}$ (mise en phase des spins). Dès l'arrêt de l'impulsion RF, l'aimantation transversale $\vec{M}_{xy}$ décroît et s'annule (déphasage des spins) : c'est la relaxation transversale (appelée aussi « spin-spin »). La décroissance se fait selon une exponentielle (Figure 55-b) où la constante de temps T_2 (en millisecondes) correspond à 63% de la décroissance.

$$M_{xy}(t) = B * \exp(-\frac{t}{T_2}) \quad (II.4)$$

où B est une constante en théorie égale à M_0 .

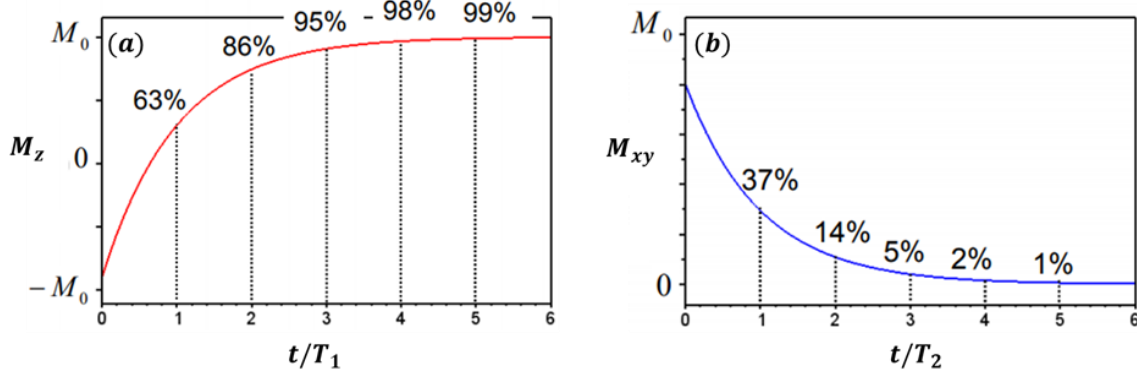


Figure 55 : (a) Repousse de l'aimantation longitudinale. (b) Décroissance de l'aimantation transversale [8]

Il est important de souligner ici que la relaxation longitudinale d'un échantillon est plus lente que la relaxation transversale ($T_2 \leq T_1$). Par conséquent, un temps de repos $T_R = 5T_1$ est nécessaire pour retrouver l'état d'équilibre (Figure 55-a).

II.3.a.v Conclusion

Dans le cas de notre étude, l'objectif est de suivre l'évolution au cours du temps de la quantité d'eau dans les pores des différents milieux poreux étudiés (comprime et substrat) en vue d'observer les différents transferts d'eau au sein des systèmes. L'application d'une impulsion RF sur l'échantillon permet basculer le vecteur d'aimantation du noyau d'hydrogène

dans le plan transversal et, par conséquent, le signal émis par l'échantillon peut être mesuré grâce à une antenne de réception spécifique. Le signal émis va alors être proportionnel à la densité des protons (hydrogène dans notre cas) présents dans l'échantillon. De cette manière, la quantité d'eau présente à l'intérieur d'un milieu poreux peut être quantifiée.

De plus, le signal émis par l'échantillon, suite à son excitation, va relaxer dès que l'impulsion RF est arrêtée. La relaxation de ce signal sera alors caractéristique de l'environnement dans lequel les protons se trouvent (taille et forme des pores notamment). De ce fait, les séquences RMN peuvent être classées en deux catégories :

- Des séquences qui permettent de quantifier la quantité d'eau dans l'échantillon en mesurant le signal émis juste après l'arrêt de l'excitation. On peut ainsi suivre la saturation en eau de l'échantillon à l'échelle macroscopique au cours du temps.
- Des séquences qui permettent de mesurer les temps de relaxations en étudiant la relaxation du signal émis après l'arrêt de l'excitation. On peut ainsi suivre l'évolution de la microstructure de l'échantillon (tel que la taille des pores d'un matériau poreux déformable) au cours du séchage.

II.3.b Description des séquences RMN de base

II.3.b.i Séquence « impulsion-acquisition »

La séquence « impulsion-acquisition » est l'une des séquences les plus basiques de la RMN. Elle consiste à appliquer une simple impulsion RF 90° sur l'échantillon (Figure 56). Ensuite, grâce à une antenne de réception fixe, le signal émis par l'échantillon lors de son retour à l'équilibre est mesuré. Ce signal est appelé signal de précession libre ou Free Induction Decay nommé FID. Ce signal FID correspond à la décroissance de l'aimantation transversale $\vec{M}_{xy}$ qui continue de précesser autour de $\vec{B}_0$. Le signal recueilli varie alors selon la position de l'aimantation transversale $\vec{M}_{xy}$ par rapport à l'antenne réceptrice. Le signal mesuré est donc une sinusoïde amortie par une exponentielle décrivant la décroissance de la composante transversale $\vec{M}_{xy}$ du signal.

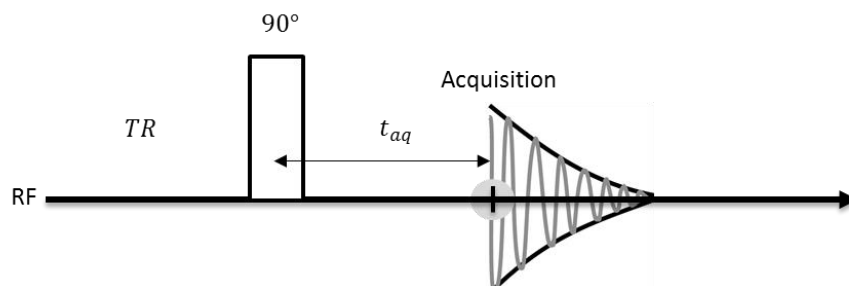


Figure 56: Schéma de la séquence "Impulsion-Acquisition"

En réalité, la décroissance de la composante transversale est rarement uniquement due à la relaxation transversale (T_2). En effet, les inhomogénéités de champ magnétique $\vec{B}_0$ cause une

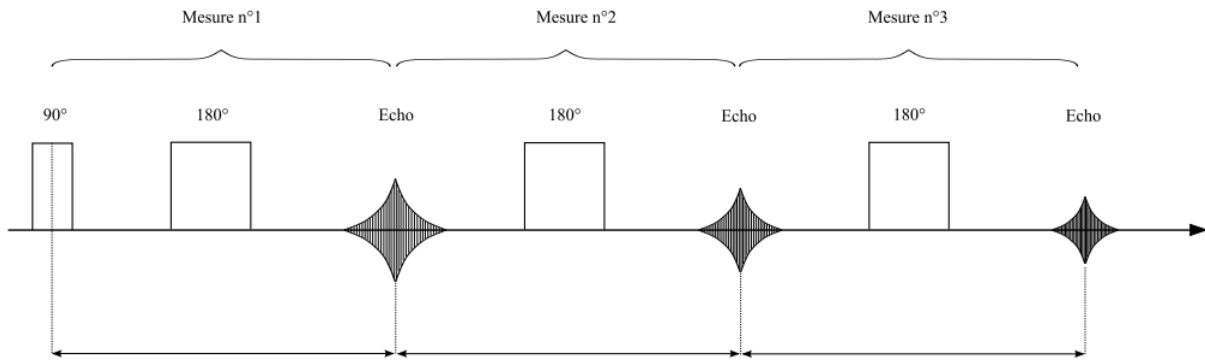


Figure 58 : Schéma de la séquence « CPMG » [9].

Contrairement à la séquence « Echo de spin » qui permet de mesurer un seul point de la relaxation de l'aimantation transversale, la série d'échos de la séquence CPMG permet de mesurer tous les points correspondants à la décroissance de cette composante au cours du temps. La relaxation de l'aimantation peut être alors décrite par la formule :

$$M_{xy}(t) = B * \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (II.5)$$

où B est une constante en théorie égale à M_0 .

La courbe de relaxation de l'aimantation transversale peut finalement être traitée par inversion de Laplace afin d'obtenir une courbe de distribution de temps de relaxation transversal dans l'échantillon (Figure 59).

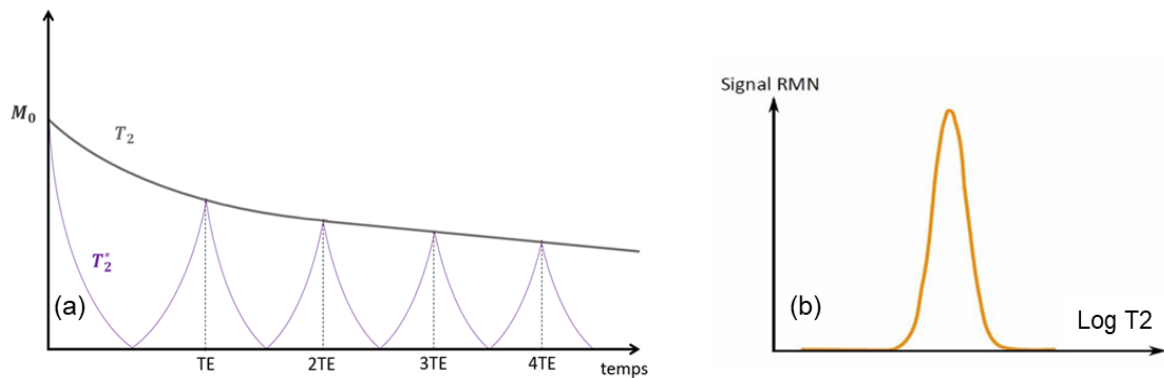


Figure 59 : (a) Signal recueilli par une séquence CPMG. (b) Courbe de distribution de temps de relaxation « spin-spin »

II.3.b.iv Séquence « Inversion – Récupération » : mesure de T_1

La séquence « Inversion-Récupération » (IR) permet de mesurer le temps de relaxation longitudinale T_1 de l'échantillon étudié. Cela consiste à mesurer la courbe de rétablissement de la composante longitudinale du vecteur d'aimantation après excitation. Pour ce faire, l'application d'une première impulsion RF à 180° permet d'inverser l'aimantation longitudinale. Un temps t_i (appelé temps d'inversion) est accordé à l'échantillon pour permettre

à cette aimantation longitudinale de réapparaître avant de la lire dans le plan transversal grâce à une impulsion à 90° (Figure 60).

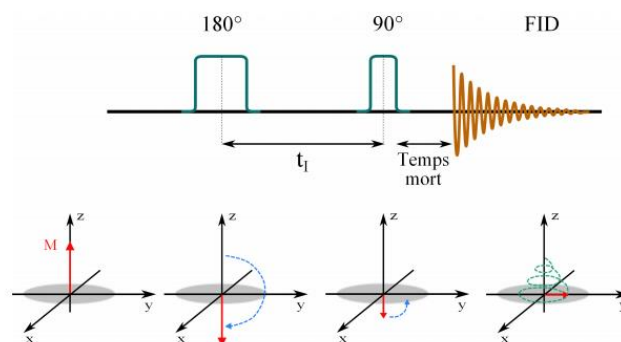


Figure 60 : Schéma d'un cycle « Inversion-Récupération »

Dans cette séquence, un cycle « inversion-récupération » ne donne qu'une valeur de rétablissement du signal, c'est-à-dire celle qui correspond au t_i utilisé. Il faut donc relancer le cycle en variant la valeur de t_i autant de fois que le nombre de points nécessaires pour retracer le rétablissement de l'aimantation longitudinale. Un temps de repos T_R doit être respecté entre deux cycles pour permettre à l'aimantation de retrouver son équilibre. Le rétablissement de l'aimantation se fait alors suivant la formule :

$$M_z(t) = M_0(1 - A * \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)) \quad (II.6)$$

où A est une constante en théorie égale à 2.

La courbe de rétablissement de l'aimantation longitudinale peut finalement être traitée par inversion de Laplace afin d'obtenir une courbe de distribution de temps de relaxation longitudinal dans l'échantillon (Figure 61).

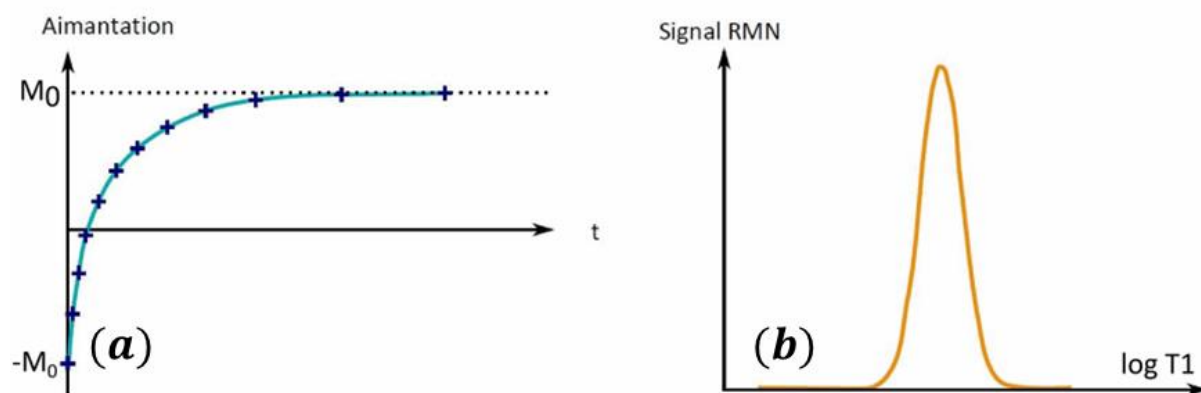


Figure 61 : (a) Signal recueilli par une séquence « Inversion-Récupération » [10]. (b) Courbe de distribution de temps de relaxation « spin-réseau »

II.3.c Principe de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) nécessite la mise en place de séquences plus complexes dans le but d'obtenir une distribution spatiale du signal mesuré. La localisation spatiale du signal fait appel à deux notions primordiales :

- L'utilisation d'un outil physique : le gradient de champ magnétique

Le codage spatial du signal RMN nécessite l'application d'un gradient de champ magnétique (noté G) pour modifier le champ magnétique statique $\vec{B}_0$ de façon linéaire. Plus concrètement, si le gradient est appliqué à une tranche de l'échantillon marquée par sa position z , le champ magnétique produit localement s'écrit : $B(z) = B_0 + Gz$. Par conséquent, les spins de cette tranche possède une fréquence de précession spécifique ($\omega(z) = \omega_0 + \gamma Gz$ avec γ le rapport gyromagnétique du proton) permettant de les distinguer.

- L'utilisation d'un outil mathématique : la transformée de Fourier

L'utilisation des gradients de champ magnétique permet d'échantillonner le domaine fréquentiel [7]. Ainsi, les données brutes sont recueillies dans le plan de Fourier (amplitude en fonction du vecteur d'onde $k = \gamma Gt$). Une transformée de Fourier inverse est alors appliquée afin d'obtenir la distribution spatiale du signal (amplitude du signal en fonction de la position).

Trois types de gradients (Figure 62) sont généralement utilisés pour réaliser de l'imagerie par RMN [11]. En réalité, ces gradients permettent d'échantillonner le plan de Fourier. Mais, dans le but de simplifier la démarche, nous présentons ici ces gradients directement dans l'espace :

- Un gradient de sélection de coupe (appelé G_z ou G_{ss}) : il permet de sélectionner, à l'intérieur d'un volume, un plan d'une épaisseur prédéfinie qui va être perpendiculaire à la direction d'application du gradient. Dans ce plan tous les protons sont alors à une même fréquence qui sera différente de celle des plans voisins.
- Un gradient de codage de phase (appelé G_ω ou G_x) : à l'intérieur du plan de coupe défini par le premier gradient, ce deuxième gradient induit un déphasage de protons dans chaque ligne, dont l'épaisseur est définie par la valeur du gradient appliqué, permettant ainsi de différencier les lignes à l'intérieur du plan de coupe.
- Un gradient de codage en fréquence (appelé aussi gradient de lecture G_ϕ ou G_y) : ce dernier gradient est appliqué durant la lecture du signal dans une direction perpendiculaire aux deux premiers gradients. Il complète ainsi le codage spatial du signal. De la même manière, ce gradient permet, en variant les fréquences de précessions angulaires des spins, de différencier les colonnes (dont l'épaisseur est définie par la valeur du gradient appliqué) de la ligne définie par le deuxième gradient à l'intérieur du plan de coupe sélectionné par le premier gradient.

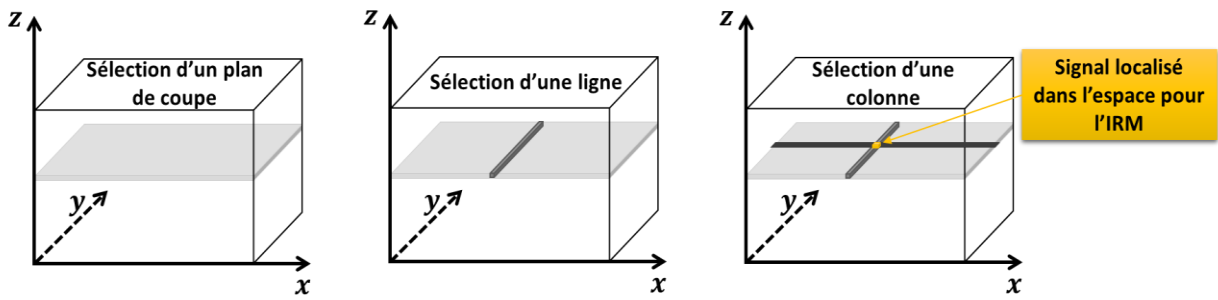


Figure 62 : Illustration des 3 gradients utilisés en IRM

II.3.d Description des séquences d'IRM

II.3.d.i Séquence d'imagerie 2D

La séquence d'imagerie 2D consiste à adapter la séquence « spin echo » en rajoutant des gradients de codage de phase dans le but d'obtenir la distribution spatiale (Figure 63), en 2 dimensions, de l'intensité du signal RMN à l'intérieur d'un échantillon.

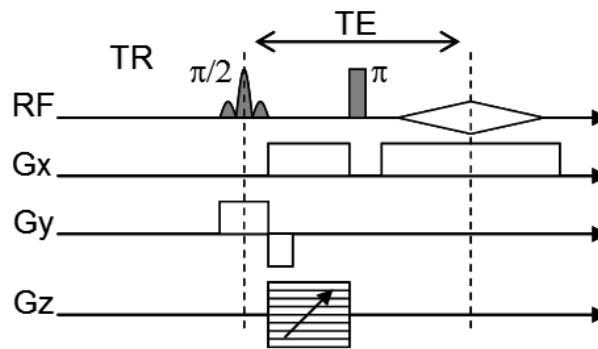


Figure 63 : Schéma de la séquence "spin-echo" adaptée pour l'imagerie 2D

En pratique, la séquence d'imagerie 2D nous permet de sélectionner une tranche au milieu de l'échantillon étudié (tranche en rouge sur la Figure 64-b). Le signal RMN est ensuite moyenné suivant l'épaisseur de cette tranche (selon Oy). Nous obtenons donc pour chaque position $p(x_1, z_1)$ de la tranche sélectionnée, les profils du signal RMN suivant 2 directions : Oz (Figure 64-a) et Ox (Figure 64-c). La résolution obtenue grâce à cette séquence est de 1 mm dans les deux directions.

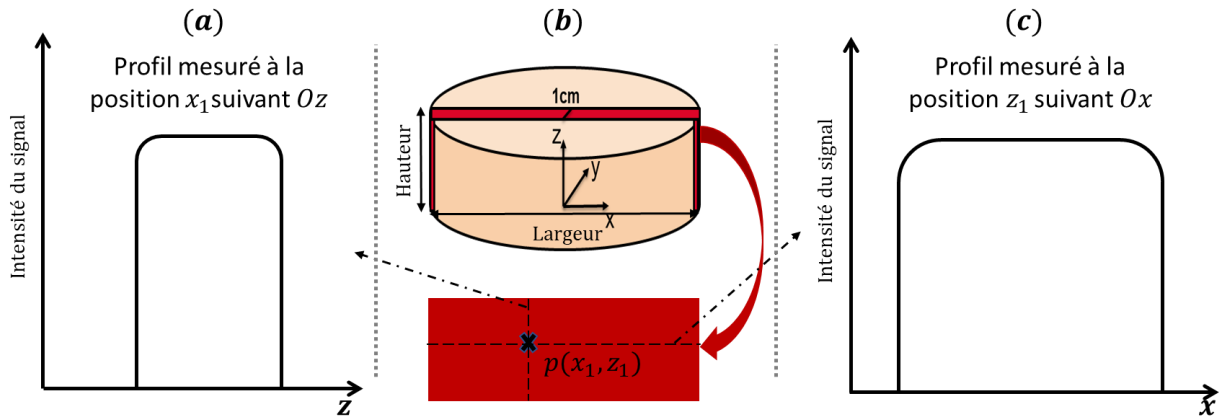


Figure 64 : (a) Profil du signal RMN suivant Oz à la position x_1 . (b) Sélection d'une tranche (1 mm d'épaisseur) à l'intérieur de l'échantillon étudié (c) Profil du signal RMN suivant Ox à la position z_1

En réalité, les données brutes sont recueillies dans le plan de Fourier. Une transformée de Fourier inverse est alors appliquée dans les directions Oz et Ox afin d'obtenir la distribution spatiale selon ces deux directions.

Une présentation sous forme de cartographie a été retenue et sera utilisée dans la suite de l'étude pour simplifier la lecture et l'interprétation des résultats de cette séquence. Ce type de cartographie permet notamment de restituer de manière plus visuelle les deux profils mesurés. La distribution spatiale de l'intensité du signal RMN est ainsi présentée, sous forme de code de couleurs, en fonction de la hauteur et de la largeur de la tranche sélectionnée (Figure 65).

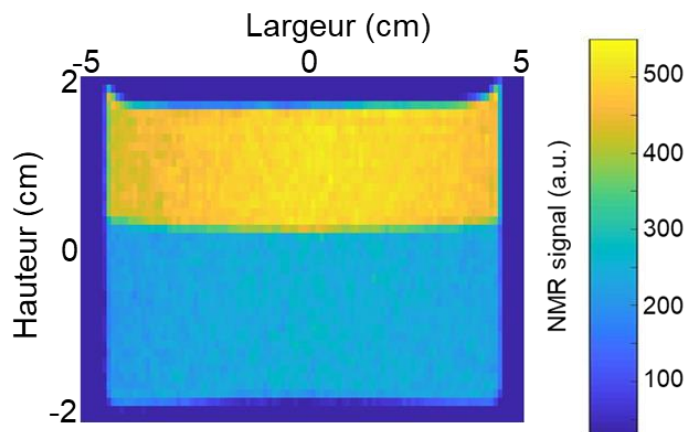


Figure 65 : Illustration de la présentation des résultats de la séquence d'imagerie 2D. L'intensité du signal RMN mesuré est une fonction croissante de la quantité d'eau : Jaune = grande quantité d'eau et Bleu foncé = faible quantité d'eau

A noter que le signal RMN mesuré par cette séquence est une fonction croissante de la quantité d'eau mais non linéaire. Par conséquent, les résultats de cette séquence ne permettent pas de mesurer précisément la quantité d'eau présente dans l'échantillon étudié. Cependant, cette séquence présente une vision originale de la distribution spatiale de l'eau en deux dimensions (axiale et radiale), permettant ainsi vérifier son homogénéité et d'apprécier la dynamique globale des phénomènes physiques étudiés.

II.3.d.ii Séquence SPI

La séquence Single Point Imaging (SPI) (Figure 66), développée par Emid et Creyghton [12] et améliorée par Balcom [13], repose uniquement sur un codage de phase. Cette séquence a été adaptée dans le cadre de notre étude afin de quantifier la distribution axiale (selon Oz) de l'eau à l'intérieur des échantillons étudiés (profils 1D).

Un gradient de sélection de coupe G_z est initialement appliqué à l'échantillon. Chaque valeur de champ résultant permet de sélectionner à l'intérieur de l'échantillon un plan perpendiculaire à Oz (Figure 67-a). Une très courte impulsion RF, permettant de basculer l'aimantation $\vec{M}$ d'un faible angle θ (8° dans notre cas), est appliquée à l'échantillon. L'acquisition du signal est réalisée à plusieurs reprises (30 fois dans notre cas) entre $\tau_{min} = 300 \mu s$ et $\tau_{max} = 590 \mu s$ (Figure 66). Cette même séquence est finalement relancée 16 fois afin d'accumuler plus de signal et d'améliorer ainsi la qualité des mesures (meilleur rapport signal sur bruit).

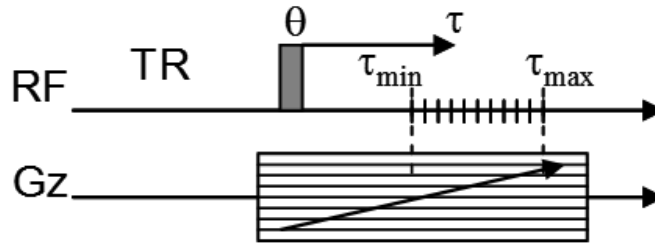


Figure 66 : Schéma de la séquence " SPI 1D"

L'utilisation de cette séquence nous permet de balayer toute la hauteur de l'échantillon. Nous obtenons ainsi une distribution locale (selon Oz) du signal RMN à l'intérieur de l'échantillon (Figure 67-b). La résolution obtenue grâce à cette séquence est de 1 mm .

Les différentes acquisitions permettent de prendre en considération la relaxation du signal RMN, dû au temps mort (limite de l'appareil), avant la première acquisition (τ_{min}). Nous obtenons donc, pour chaque tranche z de notre échantillon, la relaxation du signal entre τ_{min} et τ_{max} . Nous pouvons alors l'extrapoler pour obtenir le signal à $t = 0$ ($s_0(z)$) (intensité du signal en jaune sur la Figure 67-c) en utilisant la formule :

$$s(\tau, z) = s_0(z) * \exp\left(-\frac{\tau}{T_2^*(z)}\right)$$

Ce même traitement est appliqué pour chaque tranche z à l'intérieur de l'échantillon en sélectionnant différentes valeurs de gradient G_z . Cela nous permet alors d'obtenir un profil extrapolé à $t = 0$ qui décrit la distribution locale du signal RMN à l'intérieur de l'échantillon (selon Oz).

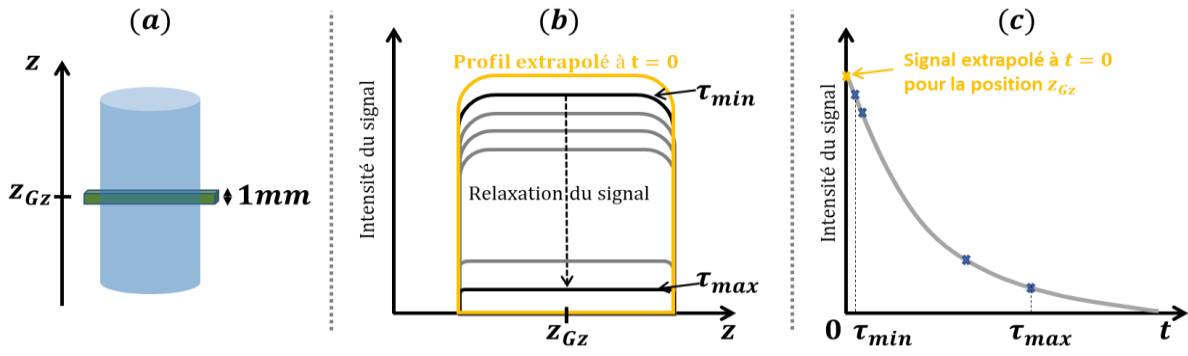


Figure 67 : (a) Sélection de plan de coupe à l'intérieur de l'échantillon grâce au gradient G_z . (b) Profils de signaux RMN mesurés au cours du temps (c) Courbe de relaxation du signal mesuré à la position z_{Gz} .

Le plus grand avantage de cette séquence est sa capacité à effectuer des mesures très rapides. En effet, l'aimantation est basculé d'un faible angle θ (dans notre cas $\theta = 8^\circ$) correspondant à une très courte impulsion RF. De plus, le gradient étant appliqué avant l'impulsion RF, le signal peut être acquis directement après l'impulsion RF et la première acquisition de signal n'est donc limitée que par le temps mort fixé par la limite de l'appareil ($\tau_{min} = 300 \mu s$). Par conséquent, cette séquence peut mesurer des signaux qui relaxent rapidement (faible temps de relaxation). Elle nous permettra donc de suivre la distribution d'eau dans les échantillons même pour les faibles saturations (en fin de séchage d'un échantillon par exemple) caractérisés par des faibles taux de relaxations.

II.3.e Caractéristiques du spectromètre utilisé

Les études RMN, présentées dans ce document, ont été réalisées avec un imageur Avance 24/80 DBX de Bruker disponible au Laboratoire Navier à Champs-sur-Marne (Figure 68). Cet imageur est équipé d'une sonde proton accordée à 20 MHz et d'un aimant permanent de 0,5 T homogène sur 20 cm de hauteur. Les gradients des champs magnétiques du spectromètre permettant de spatialiser le signal ont une valeur maximale de 50 mT/m et sont linéaires sur 10 cm de hauteur. Le diamètre utile (diamètre maximum de l'échantillon) est de 20 cm.

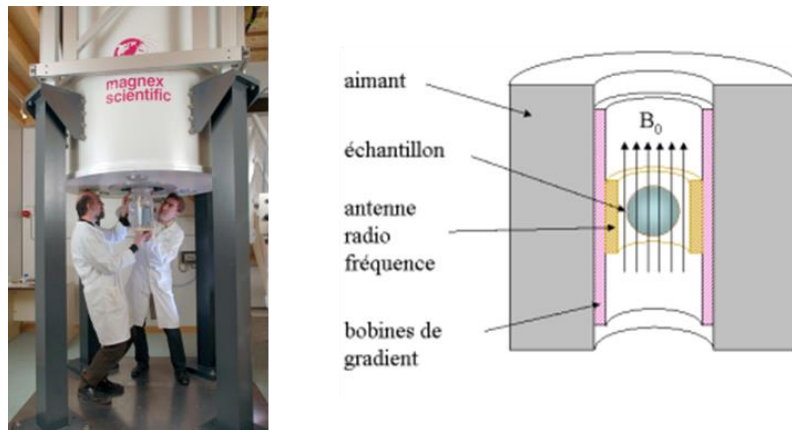


Figure 68 : Spectromètre disponible au laboratoire Navier [8].

II.4 Références bibliographiques

- [1] Mouette , J., Charlaix, E. Physique des Surfaces et des Interfaces, (2002).
- [2] Lubelli, B., Van Hees, R. P.-J. Desalination of masonry structures: Fine tuning of pore size distribution of poutices to substrate properties. *Journal of Cultural Heritage*, (11) p. 10-18. (2010).
- [3] Coussot, P. Rhéophysique : La matière dans tous ses états. *EDP Sciences*, Sèvres, November (2012).
- [4] Ovarlez, G. Caractérisation rhéologique des fluides à seuil. *Rhéologie*. 20. 28-43. (2011).
- [5] Trad, H. Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé. *Université d'Orléans* (2004).
- [6] Résonance magnétique nucléaire - Lycée Faidherbe de LILLE. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/rmn.htm#51>.
- [7] Kastler, B., Vetter, D, Patay, Z., Germain, P. Comprendre L'IRM Manuel d'auto apprentissage. *Elsevier*. (2011).
- [8] Stéphane, R. Nuclear Magnetic Resonance In Material Sciences. Cours donné à l'école des Ponts et Chaussées. (2017).
- [9] Fourmentin, M. Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées. *Thèse. Université Paris-Est*. (2015).
- [10] Goavec, M. Séchage des matériaux de chaussée traités à l'émulsion de bitume. *Thèse. Ecole des Ponts ParisTech*. (2018).
- [11] Magat, J. Apport de l'Imagerie par Résonance Magnétique dans l'étude des mécanismes de structuration des matériaux cimentaires : application au suivi des modifications engendrées par le séchage. *Thèse. Ecole des Ponts ParisTech*. (2008).
- [12] Emid, S., Creyghton, J. H. N. High resolution NMR imaging in solids. *Physica B+C*, vol. 128, no 1, p. 81 83. (1985).
- [13] Li, L., Han, H., Balcom, B. J. Spin echo SPI methods for quantitative analysis of fluids in porous media. *J. Magn. Reson.*, vol. 198, no 2, p. 252 260 (2009).

Chapitre III: Imbibition d'un substrat modèle à partir d'une compresse

Sommaire

III.1 Protocole expérimental.....	80
III.2 Résultats et discussions	82
III.2.a Etat d'équilibre.....	85
III.2.a.i Effet de l'épaisseur de la compresse.....	85
III.2.a.ii Effet de la formulation de la compresse.....	87
III.2.a.iii Effet de la taille des billes de verre.....	90
III.2.a.iv Discussion des résultats.....	91
III.2.b Dynamique de l'imbibition	94
III.2.b.i Effet de la formulation de la compresse.....	95
III.2.b.ii Effet de l'épaisseur de la compresse.....	97
III.2.b.iii Effet de la taille des billes de verre.....	98
III.2.b.iv Discussion des résultats.....	100
III.3 Synthèse du chapitre	104
III.4 Références bibliographiques	105

Nous avons vu précédemment que le procédé de décontamination d'un matériau poreux par une compresse se compose principalement de deux étapes : l'imbibition du substrat contaminé par une compresse sursaturée en eau puis le séchage du système compresse/substrat permettant l'extraction du fluide imbibé ainsi que des contaminants par advection. Dans un premier temps, l'intérêt sera porté uniquement sur la première étape du procédé, *i.e.* l'imbibition du substrat à partir de la compresse. En ce sens, l'objectif de ce chapitre est ainsi de comprendre comment l'application d'une compresse humide sur la surface d'un milieu poreux modèle permet de le saturer, ou non, en eau.

Dans une première partie, le protocole expérimental utilisé sera présenté. Les différents résultats obtenus seront ensuite discutés afin d'identifier les mécanismes physiques mis en jeu au cours de l'étape d'imbibition.

III.1 Protocole expérimental

Les billes de verre préalablement préparées (II.1.b) sont versées dans un récipient cylindrique en verre ($D_r = 9,1 \text{ cm}$ et $h_r = 5,5 \text{ cm}$) puis l'empilement est compacté par vibrations. On forme ainsi un substrat modèle ($h_s = 2,1 \text{ cm}$ et $m_s = 221 \text{ g}$) prêt à être imbibé par une compresse.

La compresse fraîchement préparée est alors appliquée sur la surface du substrat modèle (Figure 69). L'épaisseur de la couche de compresse est variée en fonction de la configuration choisie (entre 0,8 cm et 2,7 cm). Le récipient est ensuite recouvert d'un film plastique (Parafilm) afin de limiter l'évaporation d'eau au cours de l'essai. Par conséquent, seul le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat (initialement sec) est étudié. Le système compresse/substrat est ensuite placé à l'intérieur du spectromètre et les séquences IRM peuvent être lancées afin de suivre les transferts d'eau.

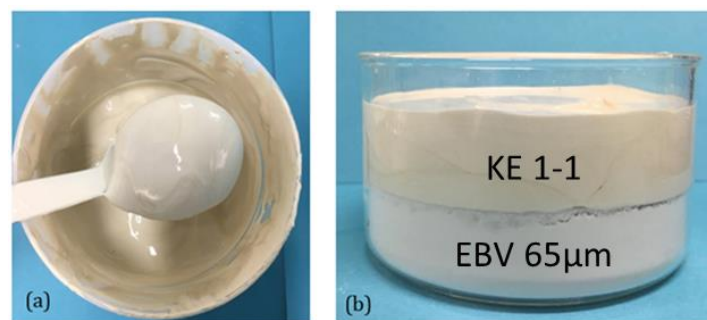


Figure 69 : (a) Exemple d'une compresse fraîche à base de kaolin (KE 1-1). (b) Compresse KE 1-1 appliquée sur le substrat modèle

Afin de tester la validité de ce protocole expérimental, un suivi préliminaire de l'imbibition du substrat modèle (EBV 65μm), à partir d'une couche de compresse KE 1-1 d'une épaisseur initiale $E_{ci} = 2,1 \text{ cm}$, a été réalisé grâce à une séquence d'imagerie 2D (II.3.d.i) permettant de suivre la distribution de l'eau à l'intérieur du système au cours du temps (Figure 70).

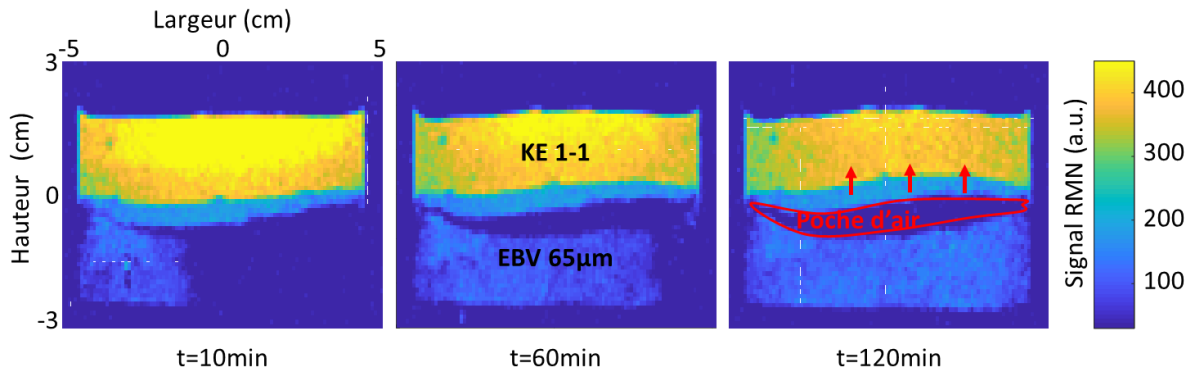


Figure 70 : Images 2D de l'imbibition d'un substrat modèle (EBV 65µm) à partir d'une compresse (KE 1-1). L'intensité du signal RMN est une fonction croissante (mais non linéaire) de la quantité d'eau (la couleur jaune indique une forte saturation en eau contrairement au bleu foncé qui indique la non présence d'eau).

Suite à l'application de la compresse sur l'empilement de billes de verre initialement sec, l'eau de la compresse est transférée progressivement vers le substrat (Figure 70). En effet, nous pouvons observer l'infiltration de l'eau dans le substrat marquée par la propagation de la couleur bleu clair. Cependant, l'air initialement présent dans les pores du substrat ne peut pas être évacué car le substrat est parfaitement confiné par la pâte. Ainsi, l'invasion d'eau dans le substrat provoque un soulèvement de la compresse (flèches rouges sur la Figure 70 à $t = 120 \text{ min}$) dû à l'apparition d'une poche d'air non évacuée (zone en bleu foncé au milieu du substrat). Cette étude préliminaire fait ainsi ressortir les limites du protocole expérimental adopté : l'air initialement présent dans le substrat ne peut pas être évacué et l'étape imbibition n'est donc pas représentative de celle ayant lieu lors d'un procédé de décontamination où l'air peut être évacué par les bords du matériau poreux car la compresse ne couvre pas la totalité de sa surface.

Pour pallier ce problème, deux tubes capillaires ($d_c = 100\mu\text{m}$) ont été fixés sur les bords du récipient en verre (Figure 71-a). Ainsi, l'air poussé par l'infiltration d'eau dans le substrat peut bien être évacué à l'extérieur du système à travers ces deux capillaires.

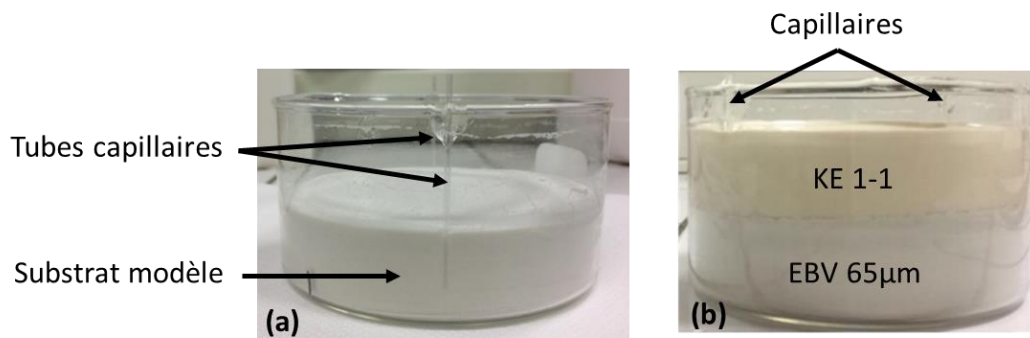


Figure 71 : (a) Illustration de l'utilisation des capillaires fixés sur les bords du récipient. (b) Compresse KE 1-1 appliquée sur le substrat en présence des capillaires.

Un suivi par IRM (imagerie 2D) est une nouvelle fois réalisé pour observer les transferts d'eau à l'intérieur du système compresse/substrat en présence des capillaires (Figure 71-b). Les résultats de ce suivi sont présentés Figure 72.

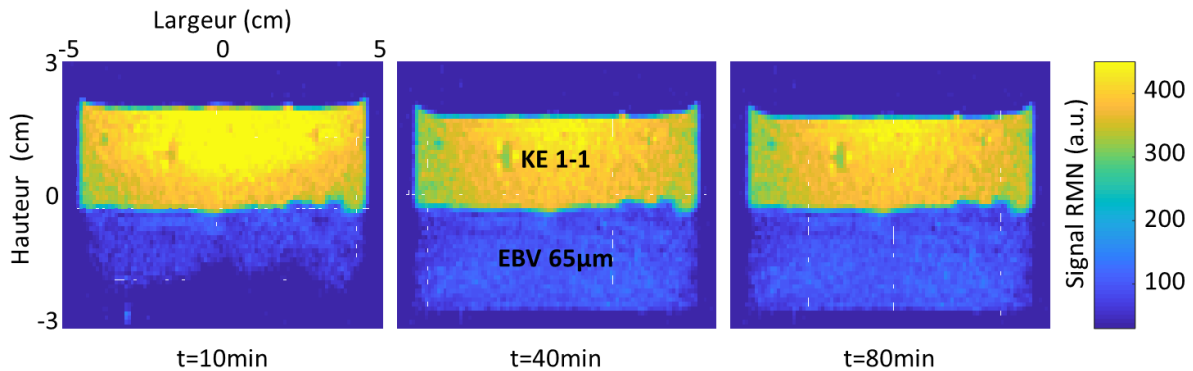


Figure 72 : Images 2D de l'imbibition d'un substrat modèle (EBV 65µm) à partir d'une compresse (KE 1-1) en présence des capillaires. L'intensité du signal RMN est une fonction croissante (mais non linéaire) de la quantité d'eau (la couleur jaune indique une forte saturation en eau contrairement au bleu foncé qui indique la non présence d'eau).

Contrairement au cas précédent, l'eau initialement présente dans la compresse s'infiltre progressivement dans le réseau poreux du substrat et ce de manière relativement homogène. Aucune poche d'air ne se forme durant cette étape car l'air peut être évacué à l'extérieur du système suite à l'invasion d'eau grâce à la présence des capillaires. Cette configuration se rapproche donc bien mieux d'une configuration « réelle » d'imbibition.

Par la suite, toutes les expériences d'imbibition seront donc réalisées en présence de capillaires fixés sur les bords du récipient cylindrique afin de permettre l'évacuation de l'air chassé suite à l'intrusion de l'eau et assurer ainsi une bonne reproductibilité des résultats.

III.2 Résultats et discussions

Dans cette partie, les expériences d'imbibition seront réalisées en utilisant des compresses composées uniquement de kaolin. En effet, l'utilisation de ces compresses permet de suivre (par IRM) l'imbibition du substrat au cours du temps car les phénomènes de transferts d'eau dans le système sont suffisamment lents (la durée totale du processus d'imbibition est d'environ 1h). Au contraire, le processus d'imbibition à partir de compresses à base de cellulose est très rapide (la durée totale du processus d'imbibition est inférieure à 10min) dû au faible pouvoir de rétention d'eau par les fibres. Ces temps d'imbibition très courts rendent alors les suivis d'imbibition très difficiles avec notre équipement.

On observe sur la Figure 72 que la distribution en eau est relativement homogène au niveau radial. A noter que, plus généralement, cette observation sera valide pour chacun des essais réalisés au cours de ce chapitre. Le processus d'imbibition peut donc être considéré comme monodirectionnel (selon l'axe Oz). Ainsi, la séquence SPI (II.3.d.ii) est utilisée pour quantifier la distribution axiale de l'eau à l'intérieur du système (selon l'axe Oz) et suivre le

transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat. Les profils RMN obtenus pour le système KE 1-1 / EBV 65 μm (équivalent aux images 2D de la Figure 72) sont présentés Figure 73 sur laquelle est représentée l'intensité du signal RMN en fonction de la hauteur (position z) de l'échantillon tout au long du processus d'imbibition.

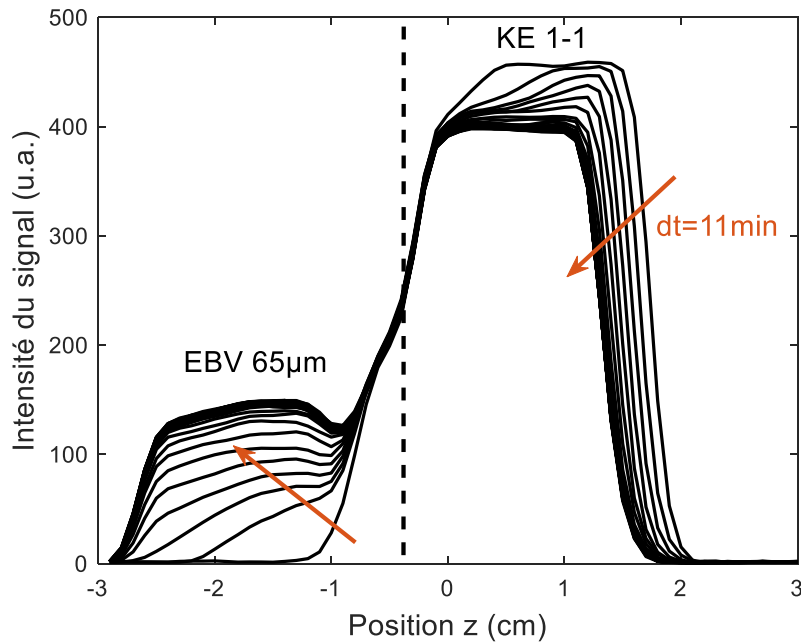


Figure 73 : Profils SPI mesurés lors de l'imbibition du substrat (EBV 65 μm) à partir d'une compresse KE 1-1. La flèche marron est un indicateur visuel permettant de distinguer l'évolution des profils au cours du temps. L'intervalle de temps entre deux profils est $dt = 11 \text{ min}$ et la ligne discontinue marque l'interface entre la compresse et l'empilement.

L'intensité du signal RMN étant proportionnelle à la quantité d'eau dans l'échantillon, ces profils peuvent être assimilés à la distribution d'eau à l'intérieur du système en fonction de la position z . Chaque profil correspond à un instant t lors du processus d'imbibition du substrat par la compresse. A partir de l'évolution de ces profils, plusieurs observations générales peuvent être réalisées :

- L'intensité du signal RMN dans le substrat augmente progressivement au cours du temps (flèche de gauche) : une partie de l'eau initialement présente dans la compresse est transférée vers le substrat.
- L'imbibition du substrat est accompagnée par une importante compression de la pâte caractérisée d'une part par le déplacement axial de la position du front de la compresse (flèche de droite) mais également par la diminution de l'intensité du signal RMN au niveau de la compresse due à l'augmentation de la concentration en solide (particules de kaolin) suite à la compression.
- Dans un premier temps, un front d'eau s'infiltre progressivement dans le substrat jusqu'à atteindre le fond de l'empilement de billes de verre (4 premiers profils de la Figure 73). Puis, le substrat se sature progressivement et la distribution en eau y est de plus en plus homogène.

Il est important de noter que ce comportement n'est pas en accord avec la théorie d'imbibition classique d'un milieu poreux à partir d'un réservoir de liquide décrite par Washburn (I.4.b). Afin de mieux illustrer cette différence de comportement, nous pouvons comparer nos résultats avec les résultats de l'imbibition spontanée du même substrat (EBV 65 μm) à partir d'un réservoir d'huile étudiée lors des travaux de thèse de C. Marlière [1]. L'utilisation de l'huile (à la place de l'eau) est justifiée par sa grande viscosité (en comparaison avec l'eau), ayant pour effet de ralentir considérablement le processus d'imbibition et donc de rendre possible le suivi par IRM de la progression de l'huile dans le substrat. Les profils RMN (obtenus à partir de la séquence SPI) décrivant ce processus d'imbibition sont présentés Figure 74 :

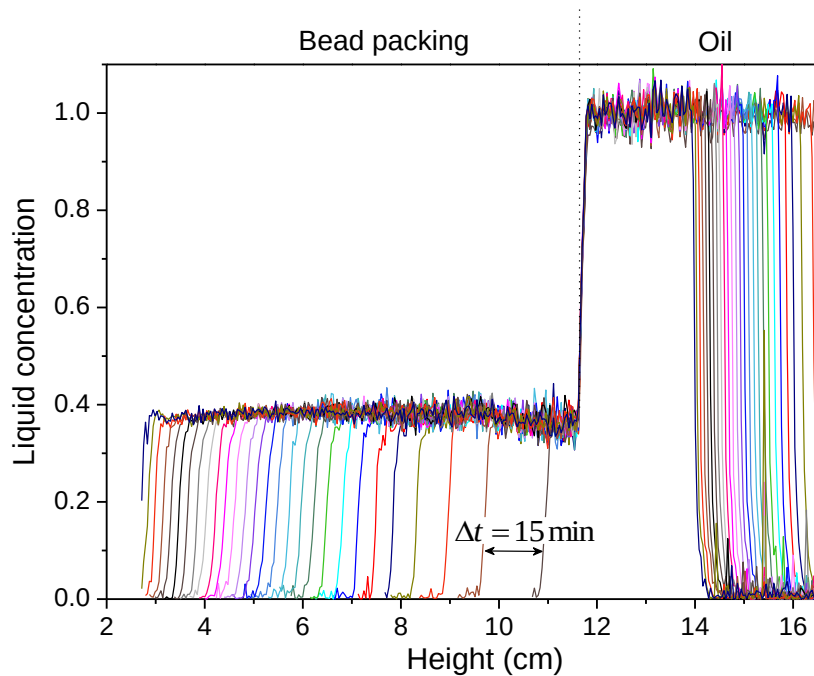


Figure 74 : Profils SPI mesurés lors de l'imbibition du substrat (EBV 65 μm) à partir d'un réservoir d'huile. Le premier profil est mesuré après 2 minutes, puis l'intervalle de temps entre deux profils est $\Delta t = 15\text{min}$ [1].

La Figure 74 montre que l'huile avance progressivement à l'intérieur du substrat (de droite vers la gauche) en le saturant couche par couche conformément aux hypothèses du modèle de Lucas-Washburn (I.4.b). De plus, l'évolution de la hauteur du front d'imbibition dans le substrat varie bien en racine du temps comme prévu par ce modèle (équation (I.22)) [1].

Dans le cas de notre système compresse/substrat, l'imbibition du substrat (EBV 65 μm) à partir d'une compresse KE 1-1 (et non pas un réservoir de liquide) présente un comportement assez original (Figure 73). Dans un premier temps, un front d'eau progresse rapidement dans le matériau poreux sans le saturer. Ensuite, la saturation en eau du milieu augmente et devient homogène au sein de l'empilement de billes de verre. De plus, le volume d'eau transféré depuis la compresse vers le substrat évolue beaucoup plus lentement que prédit par le modèle de Lucas-Washburn dans le cas d'une imbibition spontanée du même substrat (EBV 65 μm) à partir d'un

réservoir d'eau (voir Figure 75). Par conséquent, l'extraction de l'eau à partir de la compresse ralentit significativement le processus d'imbibition.

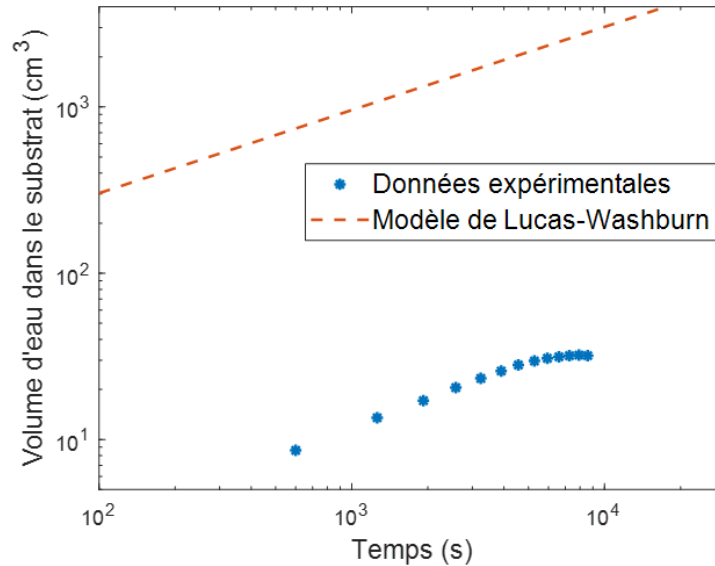


Figure 75 : Comparaison entre l'évolution du volume d'eau transféré depuis la compresse KE 1-1 vers le substrat EBV 65 μ m avec celle prédite par le modèle de Lucas-Washburn dans le cas d'une imbibition à partir d'un réservoir d'eau.

On remarque également qu'un état d'équilibre est atteint à la fin du processus d'imbibition du substrat à partir de la compresse KE 1-1. En effet, le transfert d'eau depuis la compresse (qui contient encore de l'eau dans ses pores) vers le substrat s'arrête alors que ce dernier n'est que partiellement saturé en eau ($\Phi_{eq} \approx 70\%$).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons dans un premier temps étudier l'état d'équilibre atteint à la fin du processus d'imbibition du substrat à partir d'une compresse dans le but de comprendre son origine. Puis, la dynamique originale de ce processus d'imbibition complexe sera par la suite discutée.

III.2.a Etat d'équilibre

Dans cette partie, l'intérêt est porté uniquement à l'état d'équilibre atteint à la fin du processus d'imbibition (le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat est terminé). L'influence de différents paramètres du système compresse/substrat (épaisseur de la compresse, formulation de la compresse et taille de pores du matériau poreux modèle) est présenté dans un premier temps. Ensuite, une discussion des différents résultats obtenus est proposée en vue de comprendre l'origine de l'état d'équilibre observé.

III.2.a.i Effet de l'épaisseur de la compresse

Quatre épaisseurs de compresse E_{ci} (épaisseur de compresse initiale) ont été testées (Figure 76). Le même protocole expérimental, présenté dans partie III.1, a été adopté pour ces expériences.

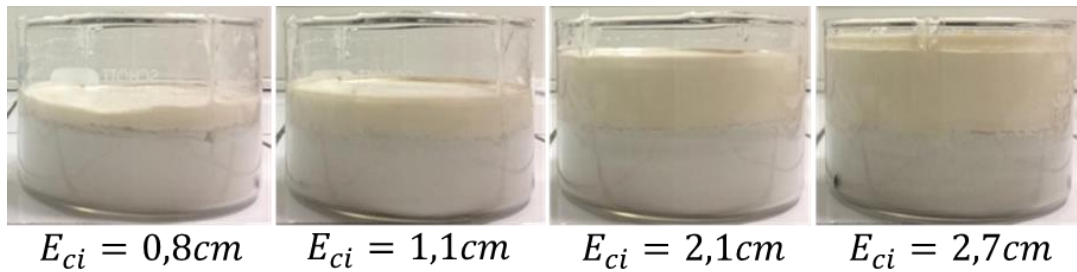


Figure 76 : Illustrations des différentes épaisseurs de compresse KE 1-1 appliquées à la surface du substrat modèle EBV 65 μm .

Les profils RMN, mesurés à l'équilibre ($t > 100 \text{ min}$) pour chacune des 4 épaisseurs testées, sont présentés Figure 77 :

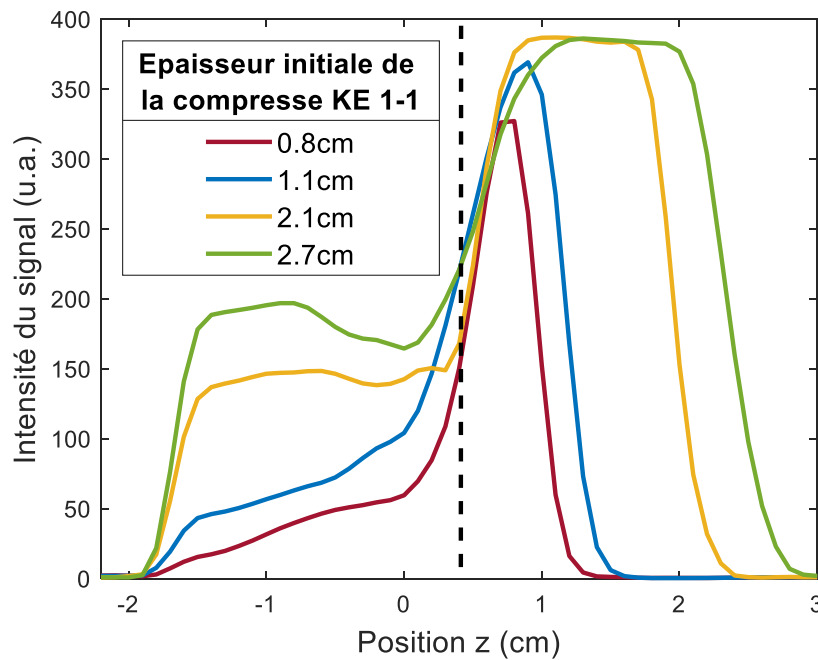


Figure 77 : Profils RMN à l'équilibre suite à l'imbibition d'un substrat modèle (EBV 65 μm) par différentes épaisseurs de compresse KE 1-1. La ligne discontinue marque l'interface entre la compresse et le substrat.

On remarque sur ces profils que plus l'épaisseur initiale de la compresse est importante et plus le niveau de saturation du substrat atteint à l'équilibre est élevé (augmentation de l'intensité du signal RMN dans le substrat). En effet, la compresse humide se comportant comme un réservoir d'eau, le substrat peut plus facilement s'approvisionner en eau lorsque l'épaisseur initiale de la compresse est plus importante (plus d'eau disponible dans le « réservoir »). On constate de plus que la distribution d'eau à l'intérieur du substrat est plus homogène lorsque l'épaisseur de la compresse appliquée est grande (intensité du signal RMN uniforme sur toute la hauteur du substrat).

L'intégration de ces profils sur chaque région du système compresse/substrat permet de déterminer la quantité d'eau présente à l'équilibre séparément dans les deux composants et donc de quantifier le volume d'eau transféré de la compresse vers substrat lors du processus

d'imbibition. La Figure 78 compare le volume d'eau initialement présent dans la compresse à celui transféré au substrat suite à son imbibition par différentes épaisseurs initiales de compresse KE 1-1.

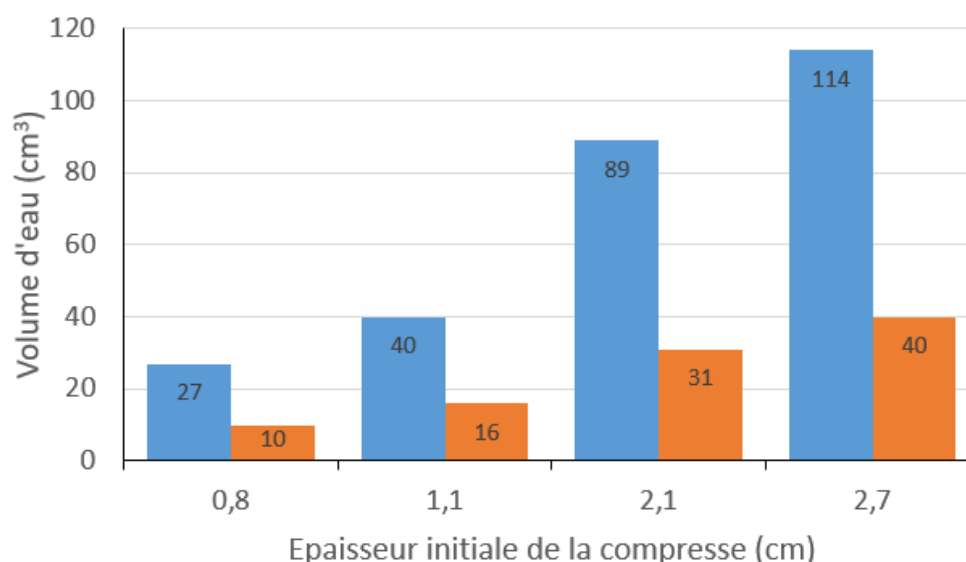


Figure 78 : Comparaison entre le volume d'eau initiale dans la compresse (en bleu) et le volume d'eau à l'équilibre dans le substrat (en orange) suite à son imbibition par différentes épaisseurs initiales de compresse KE 1-1.

Lorsque la couche de compresse appliquée sur le substrat est plus épaisse, cette dernière contient initialement plus d'eau (évolution des barres bleues). Cela permet donc de transférer plus d'eau au substrat au cours de l'imbibition (évolution des barres oranges). L'utilisation d'une plus grande épaisseur de compresse permet donc une meilleure saturation du substrat. A noter que, pour les 4 épaisseurs de compresse testées, le substrat n'est que partiellement saturé en eau à l'équilibre (il faudrait transférer environ 45 cm^3 d'eau au substrat pour le saturer en eau).

On remarque sur la Figure 78 que les 4 compresses transfèrent au substrat environ 37 % de l'eau initialement présente dans leurs structures poreuses et ce quelle que soit l'épaisseur initiale déposée. La concentration massique en kaolin au sein des 4 compresses passe alors de 50 % massique initial à 61 % à l'équilibre. Par conséquent, l'état équilibre atteint semble être contrôlé par la concentration maximale de la compresse à l'équilibre.

On peut également noter ici que le niveau de saturation du substrat n'a pas d'impact sur l'équilibre atteint. En effet, la concentration en kaolin de la compresse à l'équilibre (~ 61 % massique) est indépendante de l'épaisseur initiale de la compresse et donc du niveau de saturation du substrat.

III.2.a.ii Effet de la formulation de la compresse

Dans cette partie, l'effet de la concentration initiale en kaolin dans la compresse sur l'équilibre atteint en fin d'imbibition est étudié. Pour cela, différentes concentrations initiales

en kaolin ont été utilisées : 40%, 50% et 60% (massique), correspondant respectivement aux compresses désignées KE 1-0,87, KE 1-1 et KE 1-1,5. Le même protocole expérimental, présenté dans la partie III.1, a été adopté pour ces trois expériences. Une couche d'une épaisseur de 2,1cm de chaque formulation de compresse est appliquée à la surface du substrat modèle (EBV 65 μ m).

Les profils RMN, mesurés à l'équilibre ($t > 100 \text{ min}$) pour chacune des 3 formulations testées, sont présentés Figure 79 :

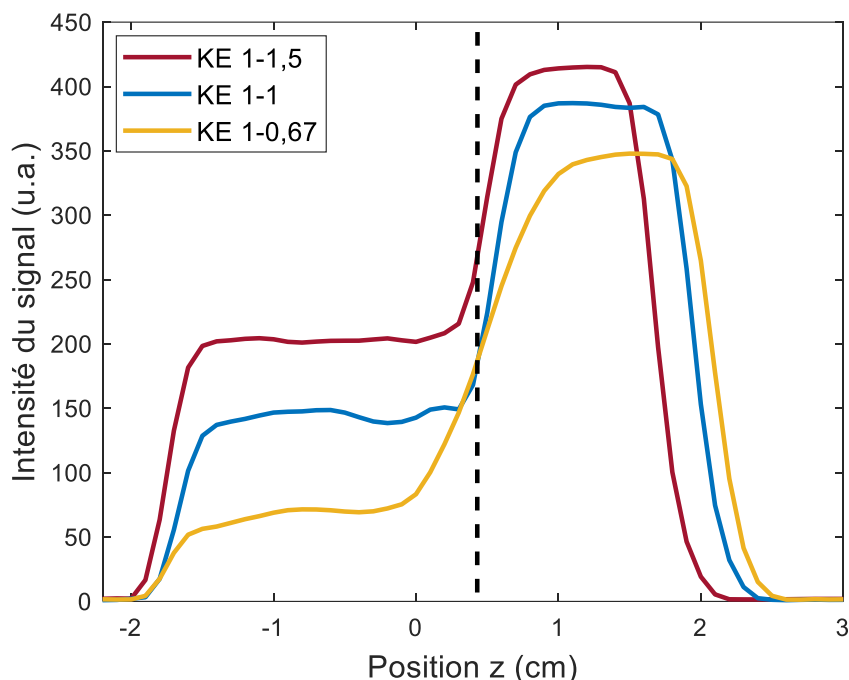


Figure 79 : Profils RMN à l'équilibre suite à l'imbibition d'un substrat modèle (EBV 65 μ m) par trois compresses de différentes concentrations initiales en kaolin. La ligne discontinue marque l'interface entre la compresse et le substrat.

Les résultats de la Figure 79 montrent que l'application d'une compresse plus humide (faible concentration en kaolin) permet une meilleure saturation du substrat à l'équilibre. En effet, l'intensité du signal RMN dans le substrat (proportionnelle à la quantité d'eau) augmente lorsque la compresse contient initialement plus d'eau (cas de la compresse KE 1-1,5). La compresse jouant le rôle d'un réservoir d'eau, le substrat a la possibilité d'extraire une quantité plus importante d'eau disponible dans la compresse lorsque cette dernière est initialement moins concentrée en kaolin.

De plus, la contraction de la compresse est plus marquée dans le cas de compresses moins concentrées en kaolin. En effet, cette contraction est directement liée volume d'eau transféré au substrat. Par conséquent, la compresse ayant transféré le plus grand volume d'eau au substrat subira une contraction plus importante. Ici, c'est la compresse KE 1-1,5 qui se contracte donc le plus (plus petite épaisseur de compresse à l'équilibre). Notons également que, pour les 3 concentrations étudiées, la distribution en eau à l'intérieur du substrat est bien uniforme sur toute la hauteur du substrat.

L'intégration de ces profils sur chaque partie du système compresse/substrat permet une nouvelle fois de déterminer la quantité d'eau présente à l'équilibre de manière distincte dans les deux composants. La Figure 80 compare le volume d'eau initialement présent dans la compresse et celui transféré au substrat à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en kaolin de la compresse appliquée.

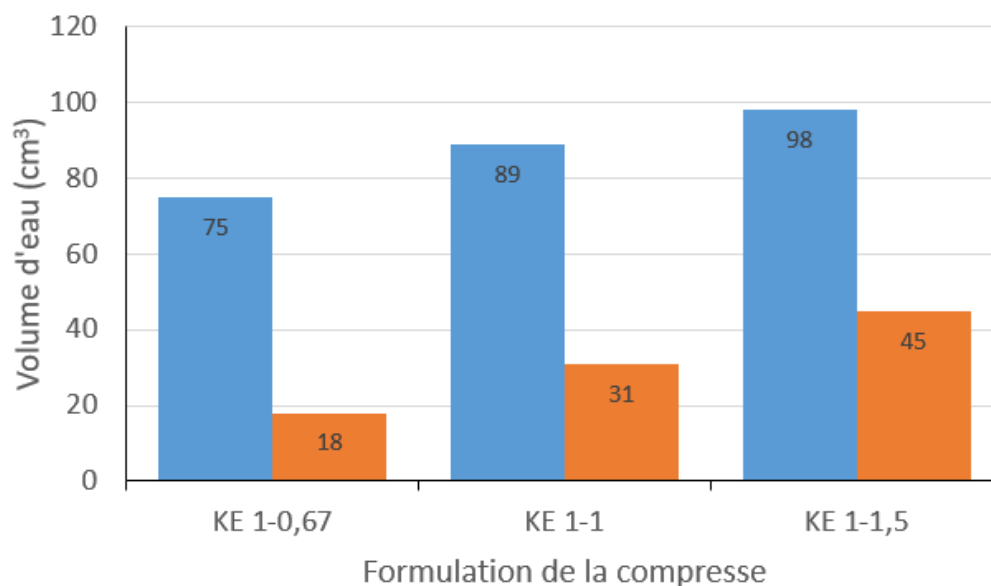


Figure 80 : Comparaison entre le volume d'eau initial dans la compresse et le volume d'eau à l'équilibre dans le substrat pour les différentes formulations de compresses.

Nous avons observé auparavant que l'équilibre atteint lors de l'imbibition du substrat par une compresse KE 1-1 est limité par sa contraction maximale. La compresse transfère alors une partie de son eau jusqu'à atteindre une concentration en kaolin d'environ 61 %.

Dans le cas de la compresse la plus humide KE 1-1,5 (concentration massique en kaolin de 40 %), bien que cette dernière permette de transférer plus d'eau au substrat, sa concentration en kaolin de la compresse à l'équilibre est de 55 %. Cette concentration est ainsi plus faible que celle de 61 % observée dans le cas de la compresse KE 1-1. Cette observation s'explique par la saturation parfaite du substrat. Par conséquent, le processus d'imbibition se trouve limité par le remplissage complet des pores du substrat et non plus par la contraction maximale atteinte par la compresse.

Or, la compresse KE 1-0,67 (concentration massique initiale en kaolin de 60 %) arrive elle à se contracter pour transférer une partie de son eau au substrat. Sa concentration à l'équilibre (environ 66%) dépasse alors la concentration maximale qui limitait le transfert d'eau dans le cas de la compresse KE 1-1 (61 %). Ce résultat peut s'expliquer, d'une part, par la diminution des contraintes capillaires (imposées par le substrat) en fonction de son niveau de saturation. En effet, l'application d'une compresse KE 1-1 sur le substrat modèle engendre le transfert d'une partie de son eau avant d'atteindre sa contraction maximale (61 %). Les contraintes capillaires imposées par le substrat à ce stade du processus sont donc plus faibles qu'au départ car le substrat est partiellement saturé (les contraintes capillaires imposées par le

substrat diminuent en fonction de sa saturation en eau). Au contraire, la compresse KE 1-0,67 (concentration initiale de 60 %) va subir initialement de plus fortes contraintes capillaires (substrat sec) qui vont permettre transférer une partie de son eau et donc de la contracter de manière plus importante que pour KE 1-1 jusqu'à atteindre une concentration maximale d'environ 66 %. Une deuxième explication possible de ce résultat provient de l'arrangement initial des feuillets d'argile (non sphériques) dans la compresse puis de leur réarrangement au cours de la contraction. En effet, la compresse KE 1-1 contient initialement une plus faible concentration en kaolin (50 %). Ainsi, les particules de kaolin sont initialement désordonnées et leur réarrangement aléatoire lors de la compression de pâte ne permet pas de dépasser la concentration maximale à l'équilibre (61 %). Au contraire, la compresse KE 1-0,67 contient initialement une plus grande concentration en kaolin (60 %). Le réarrangement des feuillets d'argile lors de la compression de cette pâte commencerait donc à partir d'un état initial mieux ordonné permettant ainsi de mieux comprimer la compresse.

A ce stade de l'étude cependant, la validité de ces hypothèses ne peut être complètement vérifiée. Une étude complémentaire faisant varier le pouvoir d'extraction du substrat modèle a donc été effectuée pour mieux comprendre l'état d'équilibre atteint en fin d'imbibition du substrat.

III.2.a.iii Effet de la taille des billes de verre

Dans cette partie, nous avons fait varier le pouvoir d'extraction du substrat en modifiant la taille des billes de verre le composant et donc la taille de ses pores. En effet, le pouvoir d'extraction du substrat, fixé par les contraintes capillaires, est inversement proportionnel à la taille des pores ($P_c \propto 1/r_p$). Ainsi, en augmentant le diamètre des billes, on augmente le diamètre des pores ($r_p \sim D_b/6$) et le pouvoir d'extraction de l'empilement diminue.

Différents substrats modèles ont donc été préparés en utilisant différentes tailles de bille de verre (Tableau 9). Une épaisseur de 2,1 cm de compresse KE 1-1 est appliquée à la surface de ces substrats selon le protocole décrit dans la partie III.1. Par souci de simplicité, nous n'avons pas utilisé l'IRM pour analyser l'état d'équilibre atteint à la fin de ces expériences d'imbibition. Nous avons opté pour une méthode qui fournit moins d'informations que les séquences d'imagerie (utilisées précédemment), mais qui permet quand même de mesurer le niveau de saturation de chaque composant du système à la fin du processus d'imbibition. En effet, à l'équilibre ($t > 100\text{min}$), la compresse est récupérée, pesée et séchée à l'étuve (40°C) jusqu'à l'évaporation complète de son eau. La différence de masse mesurée correspond au volume d'eau restant dans la compresse à l'équilibre. Nous en déduisons ensuite le volume d'eau transféré au substrat et la concentration de la compresse à l'équilibre à partir de sa composition initiale. Les résultats de cette étude sont présentés Figure 81 qui donne l'évolution du volume d'eau transféré au substrat en fonction du diamètre des billes de verre de l'empilement.

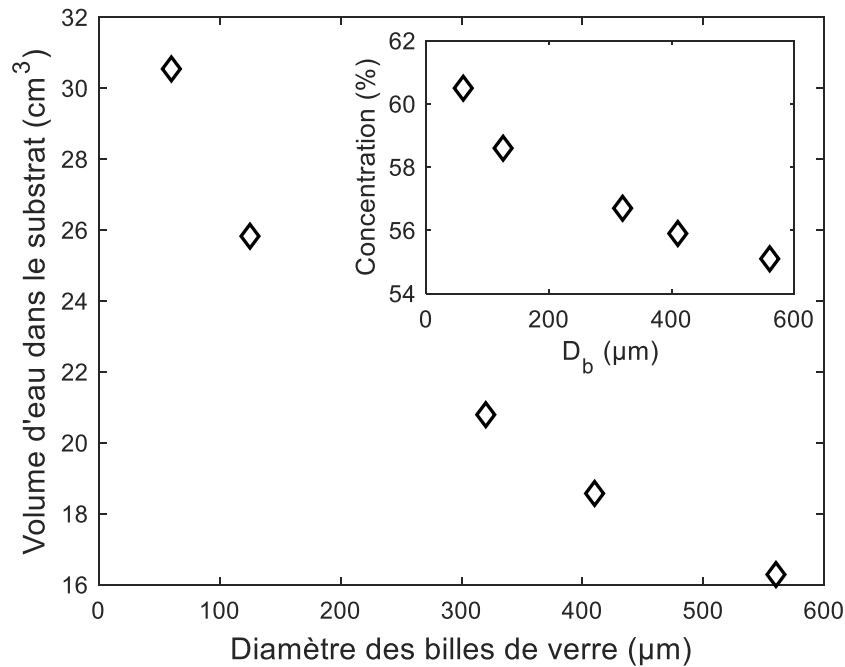


Figure 81 : Volume d'eau transféré à l'équilibre depuis une compresse KE 1-1 vers un substrat en fonction de la taille des billes de verre composant le substrat. En insert : Evolution de la concentration massique en kaolin de la compresse à l'équilibre en fonction du diamètre des billes de verre.

La Figure 81 montre que le volume d'eau transféré par la compresse KE 1-1 aux différents substrats varie en fonction de leur taille de pores (proportionnelle à la taille des billes). En effet, les substrats composés par les petites billes permettent d'extraire plus d'eau depuis la compresse ($\sim 16 \text{ cm}^3$ pour l'EBV 560 μm contre $\sim 31 \text{ cm}^3$ pour l'EBV 65 μm) puisqu'ils possèdent un plus grand pouvoir d'extraction (inversement proportionnel à la taille des pores). Nous en déduisons que la concentration en kaolin de la compresse à l'équilibre augmente en fonction du pouvoir d'extraction du substrat comme l'illustre l'insert de la Figure 81 ($\sim 55 \%$ pour l'EBV 560 μm contre $\sim 61 \%$ pour l'EBV 65 μm).

III.2.a.iv Discussion des résultats

A ce stade de l'étude, nous avons montré que l'imbibition du substrat par une compresse peut être limitée pour deux raisons :

1- le substrat est parfaitement saturé en eau. L'eau de la compresse est toujours disponible mais ne peut plus entrer dans le matériau car les pores sont complètement remplis.

2- le substrat est partiellement saturé en eau et, dans ce cas, nous proposons de décrire l'arrêt du processus d'imbibition par un équilibre entre les deux contraintes présentées ci-dessous :

- Les contraintes capillaires imposées par le substrat qui sont à l'origine de son pouvoir d'extraction. En effet, suite à l'application de la compresse humide sur la surface du substrat, des ménisques air/eau se créent à l'intérieur de la structure poreuses du l'empilement (mouillage des billes). La pression capillaire au niveau de

ces ménisques est alors définie par la loi de Laplace (I.3.b) et l'eau progresse à l'intérieur du milieu sous l'effet des gradients de pression. Afin de développer une description qualitative et simplifiée de l'état d'équilibre, nous considérons que le pouvoir d'extraction du substrat est constant tout au long du processus d'imbibition. En d'autres termes, nous considérons que les contraintes capillaires imposées par le substrat sont indépendantes de son niveau de saturation. Dans ces conditions, les contraintes capillaires fixées par le substrat peuvent se définir en fonction de la tension de surface σ et le rayon des pores r_p tel que :

$$P_c = \frac{\sigma}{r_p} \quad (\text{III.1})$$

Par conséquent, les substrats ayant des pores plus petits imposent des contraintes capillaires plus importantes (pouvoir d'extraction plus fort). Cela a pour effet de permettre une extraction de l'eau plus importante depuis la compresse (III.2.a.iii).

- La résistance de la compresse à la compression. En effet, la compresse se comprime en transférant une partie de son eau au substrat sous l'effet des contraintes capillaires imposées par ce dernier. La concentration en kaolin de la compresse augmente alors au fur et à mesure du processus d'imbibition jusqu'à atteindre une concentration maximale limitant le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat (III.2.a.i). La résistance à la compression des matériaux poreux peut généralement être caractérisée grâce à des tests de drainage triaxial, principalement utilisés dans le domaine de la mécanique des sols [2]. Or, ce type de tests ne peut pas être adapté aux compresses qui sont des matériaux mous et fragiles.

Dans le but de caractériser la résistance de la compresse à la compression, nous avons choisi d'étudier les propriétés rhéologiques de ces pâtes et en particulier leur contrainte seuil (voir II.2.d). Ce choix est justifié par la possibilité de considérer la contraction axiale de la compresse comme une déformation en élongation. Dans ce cas, la résistance à la compression du matériau est considérée proportionnelle à sa contrainte seuil (cas des déformations en élongation [3]). Afin de vérifier cette hypothèse dans le cadre de notre étude, nous allons étudier la relation entre le pouvoir d'extraction imposé par le substrat et la contrainte seuil de la compresse à l'équilibre. Pour ce faire, nous utilisons les mêmes expériences réalisées dans la partie (III.2.a.iii) en variant la tailles des billes de verre composant le substrat modèle et en utilisant initialement une compresse KE 1-1 d'une épaisseur de 2,1 cm. Un échantillon est prélevé de chaque compresse une fois l'équilibre atteint (à la fin du processus d'imbibition $t > 100\text{min}$) puis leur contrainte seuil est mesurée par rhéométrie (selon le protocole décrit dans la partie II.2.d.ii).

Les contraintes seuils mesurées sont présentés Figure 82 en fonction du pouvoir d'extraction (P_c) associé à chaque substrat.

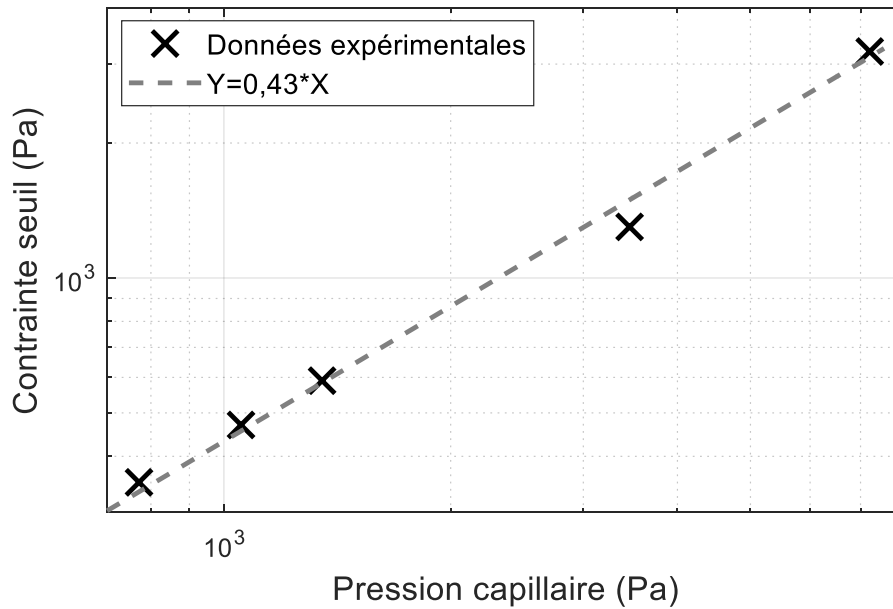


Figure 82 : Contrainte seuil de la compresse mesurée à l'équilibre suite à l'imbibition du substrat en fonction de la pression capillaire dans ses pores définie $P_c = \frac{\sigma}{r_p}$

Nous observons sur la Figure 82 que la contrainte seuil de la compresse à l'équilibre augmente en fonction du pouvoir d'extraction imposé par le substrat. En effet, la compresse est plus concentrée en kaolin à l'équilibre suite à l'imbibition d'un substrat ayant un grand pouvoir d'extraction (III.2.a.iii) et la contrainte seuil d'une compresse à base de kaolin est une fonction croissante de sa concentration en solide (II.2.d.ii).

De plus, la Figure 82 montre que cette augmentation de la contrainte seuil de la compresse à l'équilibre est linéaire en fonction de la pression capillaire imposée par le substrat :

$$P_c = \xi \tau_0 \text{ avec } \xi = 2,3 \quad (\text{III.2})$$

Ce résultat confirme que la résistance de la compresse à la compression peut effectivement s'écrire en fonction de sa contrainte seuil ($\propto \tau_0$) et que l'arrêt du processus d'imbibition peut être décrit, dans le cas où le substrat n'est pas complètement saturé en eau, par un équilibre entre le pouvoir d'extraction imposé par le substrat (force motrice $\propto \frac{\sigma}{r_p}$) et la résistance à la compression de la compresse (force résistante $\propto \tau_0$).

Au cours de ces tests de caractérisation rhéologique, nous avons remarqué que les contraintes seuils mesurées pour les compresses issues des expériences d'imbibitions apparaissent significativement plus élevées que celles mesurées pour des compresses fraîchement préparées à la même concentration en kaolin (Figure 83). En effet, une compresse fraîchement préparée à une concentration massique en kaolin fixée possède une contrainte seuil bien inférieure à la contrainte seuil d'une compresse ayant la même concentration en solide mais obtenue suite à une expérience d'imbibition (Figure 83).

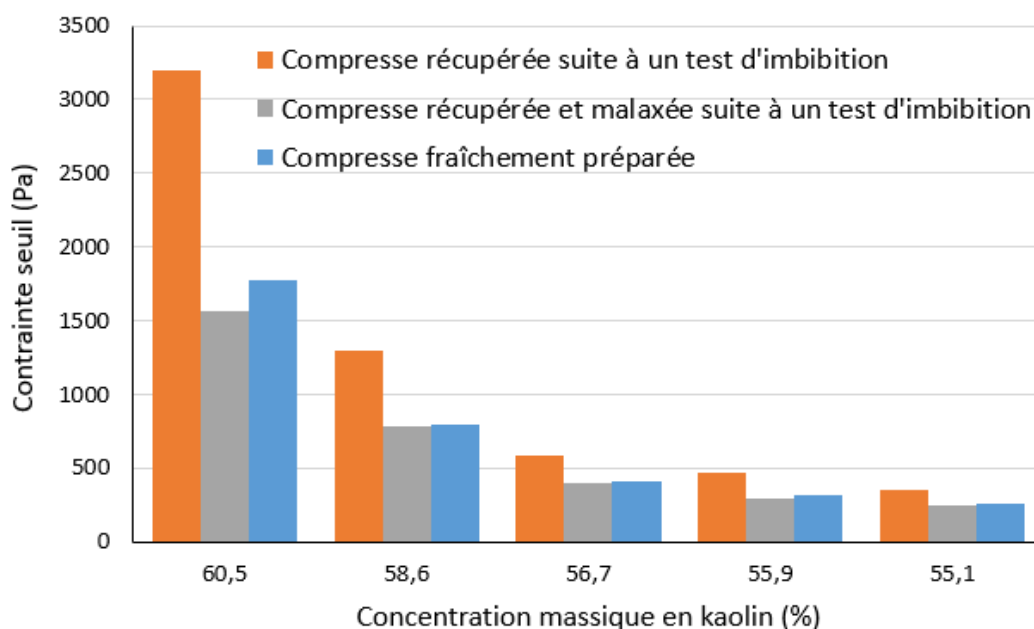


Figure 83 : Comparaison des contraintes seuil de compresses issues de différentes configurations. 1- Compresses issues des tests d'imbibition des différents substrats (orange). 2- Même compresses mais malaxées cette fois-ci avant la mesure de la contrainte seuil (gris). 3- Compresses fraîchement préparées à la même concentration (bleu).

Afin de confirmer cette observation, les compresses issues des tests d'imbibition ont été mélangées puis leurs contraintes seuils ont été une nouvelle fois mesurées. Les valeurs obtenues ont montré un bon accord avec les mesures réalisées sur des compresses fraîchement préparées à la même concentration. Ce résultat démontre que le réarrangement des feuillets de kaolin, lors de la contraction de la compresse suite au transfert d'eau vers le substrat, a pour effet d'augmenter encore plus la contrainte seuil de la compresse.

La résistance à la compression d'une compresse fraîchement préparée ($\propto \tau_0$) est donc plus faible que celle d'une compresse à la même concentration mais ayant déjà transférée une partie de son eau au substrat. Ce résultat permet ainsi d'expliquer pourquoi la compresse KE 1-0,67 (60%wt en kaolin) arrive tout de même à transférer une partie de son eau au substrat et à se compacter jusqu'à atteindre une concentration en kaolin à l'équilibre d'environ 66% (III.2.a.ii) alors que, dans le cas de la compresse KE 1-1 (50%wt), le processus d'imbibition s'arrête lorsque la concentration de la compresse atteint 61% (III.2.a.ii).

Dans la suite de cette partie, l'intérêt sera porté à la dynamique d'imbibition du substrat à partir de compresses. L'objectif est dorénavant de comprendre l'origine du comportement original observé mais également de décrire ce processus de transfert d'eau complexe.

III.2.b Dynamique de l'imbibition

L'imbibition d'un substrat à partir d'une compresse présente un comportement complètement différent de l'imbibition classique à partir d'un réservoir d'eau (Figure 69). Dans cette partie, nous allons chercher à mieux décrire et comprendre ce comportement original. Pour ce faire, nous commencerons par étudier les effets des différents paramètres qui rentrent en jeu (formulation et épaisseur de la compresse, taille des pores du substrat) puis nous proposerons une première approche permettant de modéliser ce processus d'imbibition.

III.2.b.i Effet de la formulation de la compresse

Trois compresses à base de kaolin à différentes concentrations ont été utilisées. Pour chaque expérience, une couche de 2,1 cm de compresse est appliquée à la surface du substrat modèle (EBV 65 μm). La séquence SPI (profils 1D) est alors utilisée quantifier la distribution de l'eau à l'intérieur du système pendant tout le processus d'imbibition. Les profils 1D correspondant à chaque expérience sont présentés Figure 84.

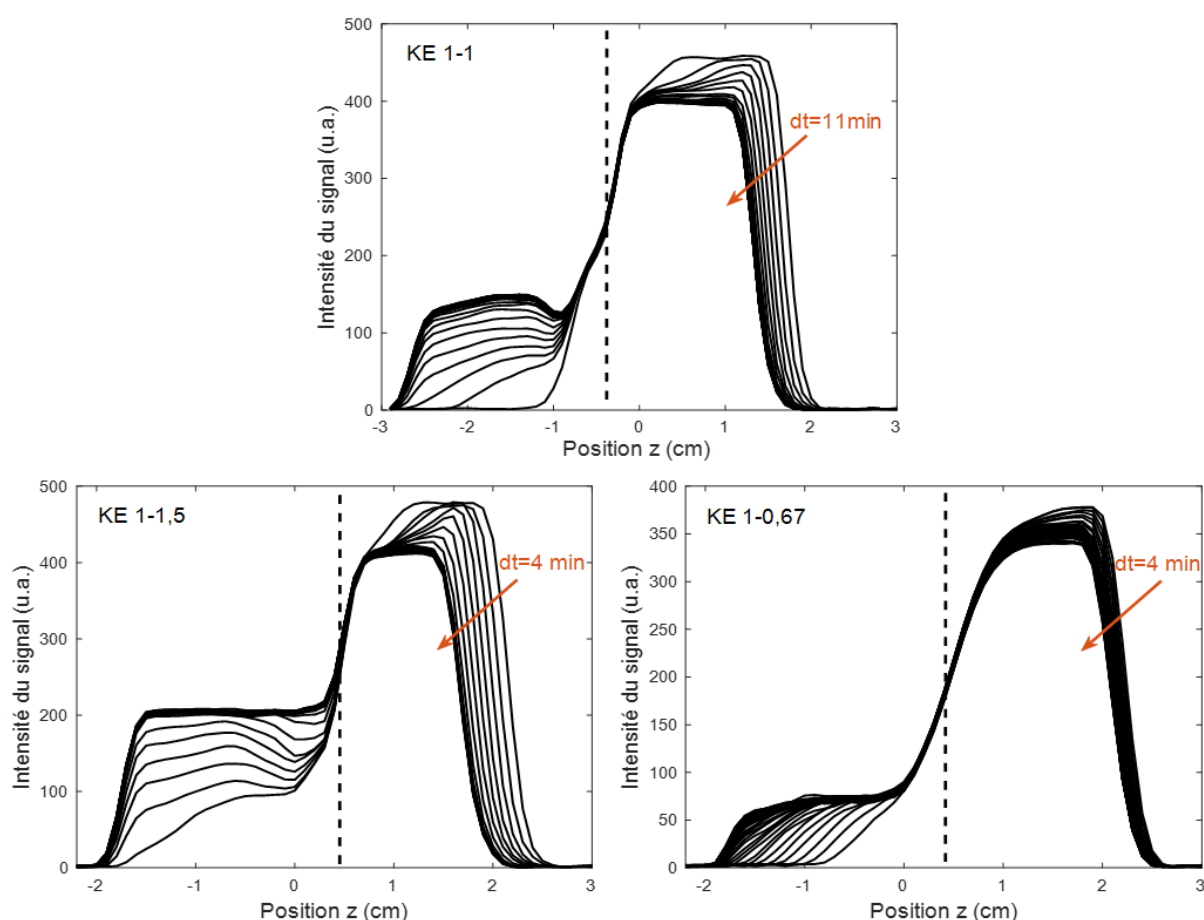


Figure 84 : Profils RMN décrivant la distribution de l'eau à l'intérieur de différents systèmes composés de compresses (de différentes concentrations) appliquées à la surface d'un empilement de billes de verre (65 μm).

Trois différents comportements peuvent être distingués en fonction de la concentration initiale de la compresse :

- KE 1-1,5 (compresse composée à 40 %wt de kaolin) : l'eau transférée au substrat progresse très rapidement à l'intérieur du réseau poreux jusqu'à arriver au fond du récipient et cela a lieu dès le premier profil ($\sim 10\text{min}$). Ensuite, le substrat continue à extraire l'eau de la compresse. Ainsi son niveau de saturation augmente progressivement et d'une manière homogène sur toute sa hauteur. Enfin, l'imbibition s'arrête lorsque le substrat est parfaitement saturé en eau (intensité du signal RMN $\sim 200\text{u.a.}$).
- KE 1-1 (compresse composée à 50 %wt de kaolin) : l'eau transférée au substrat avance progressivement dans le réseau poreux sous forme d'un front non saturé jusqu'à atteindre le fond du récipient ($\sim 30\text{min}$). Ensuite, le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat continue et le niveau de saturation du substrat augmente progressivement. Enfin, l'imbibition s'arrête lorsque l'état d'équilibre (III.2.a) est atteint.
- KE 1-0,67 (compresse composée à 60 %wt de kaolin) : un front d'eau non saturé avance progressivement à l'intérieur du substrat jusqu'à atteindre le fond du récipient ($\sim 50\text{min}$). Puis, le substrat ne peut plus extraire l'eau de la compresse et l'état d'équilibre est atteint.

Afin de mieux apprécier le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat pour ces trois configurations, les profils RMN sont intégrés sur l'épaisseur du substrat. Ainsi, on obtient, pour chaque instant t au cours du processus d'imbibition, le volume d'eau transféré depuis la compresse au substrat. L'évolution de ce volume en fonction du temps est présentée Figure 85 pour les trois expériences :

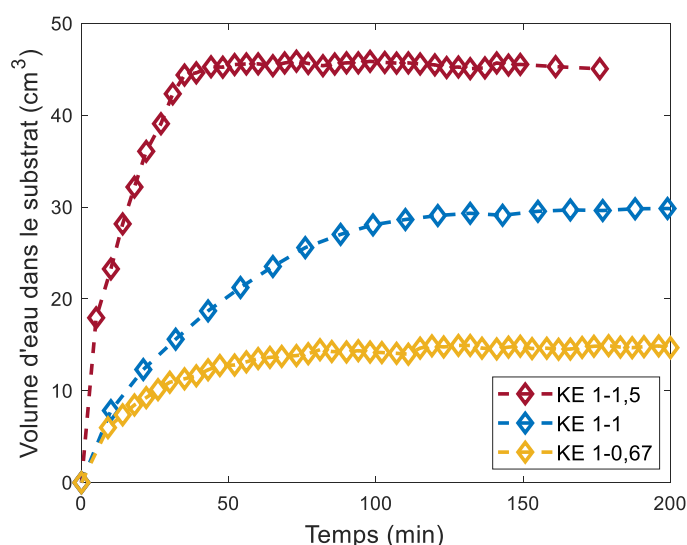


Figure 85 : Evolution des volumes d'eau transférés au substrat en fonction du temps pour les trois systèmes étudiés (différentes concentrations de compresse)

Lorsque la compresse appliquée contient initialement une forte concentration en kaolin (KE 1-0,67), l'imbibition du substrat est très lente. En effet, la compresse ne peut libérer qu'une

faible partie de son eau au profit du substrat avant d'atteindre la contraction maximale (forte rétention d'eau). En revanche, lorsque la compresse contient une faible concentration kaolin (KE 1-1,5), l'imbibition du substrat est rapide et se poursuit jusqu'à la saturation complète du substrat (environ 45 cm^3 transféré au substrat). Du fait de la présence de moins de kaolin, la compresse peut se contracter tout au long de l'imbibition permettant ainsi de libérer toute l'eau nécessaire pour la saturation du substrat (faible rétention d'eau).

Ainsi, plus la compresse est concentrée en kaolin, plus son pouvoir de rétention d'eau est important et par conséquent, le transfert d'eau depuis la compresse vers le même substrat se fait plus lentement.

III.2.b.ii Effet de l'épaisseur de la compresse

Dans cette partie, la compresse KE 1-1,5 (40 %wt) est appliquée à la surface du substrat modèle (EBV $65 \mu\text{m}$) et trois différentes épaisseurs de compresse ont été testées. Les profils RMN décrivant la distribution d'eau à l'intérieur de ces trois systèmes tout au long du processus d'imbibition sont présentés Figure 86.

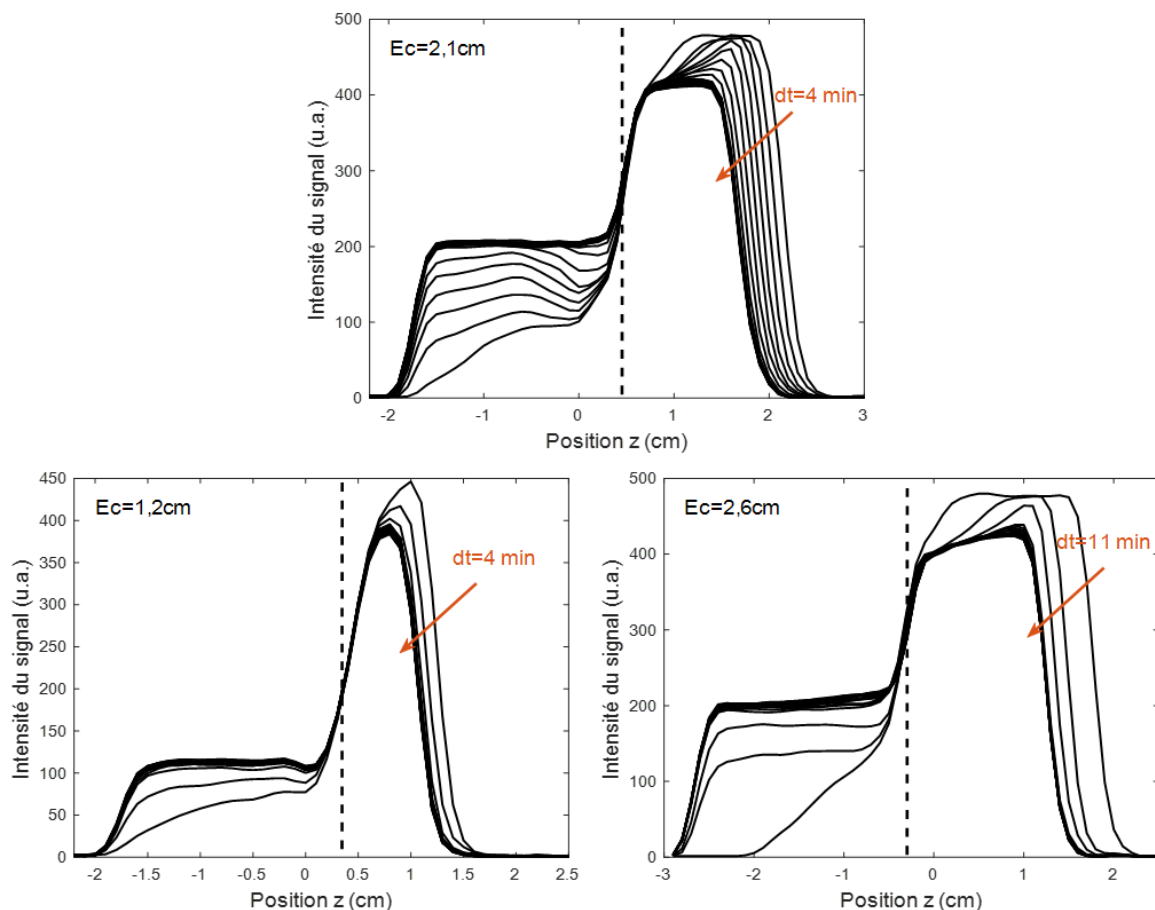


Figure 86 : Profils RMN décrivant la distribution de l'eau à l'intérieur de différents systèmes composés de compresses KE 1-1,5 appliquées à la surface d'un empilement de billes de verre ($65 \mu\text{m}$) avec différentes épaisseurs.

Comme observé précédemment, dès l'application de la compresse KE 1-1,5 sur l'empilement de billes de verre, l'eau progresse rapidement dans le substrat jusqu'à atteindre le fond du récipient (~10min). Ensuite, en fonction de l'épaisseur de la compresse appliquée, le niveau de saturation du substrat va augmenter progressivement de manière homogène sur toute la hauteur. Dans le cas où l'épaisseur de la compresse est faible (1,2 cm), cette dernière ne peut pas fournir au substrat le volume d'eau nécessaire pour le saturer. L'imbibition s'arrête avant la saturation parfaite de l'empilement (équilibre atteint). En revanche, lorsque l'épaisseur de la compresse est plus grande (2,1 cm et 2,6 cm), elle permet de transférer toute l'eau nécessaire pour la saturation du substrat. L'imbibition s'arrête donc lorsque l'empilement est parfaitement saturé en eau.

Afin de comparer les différentes cinétiques de transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat pour les trois expériences, l'évolution du volume d'eau dans le substrat en fonction du temps est présentée Figure 87.

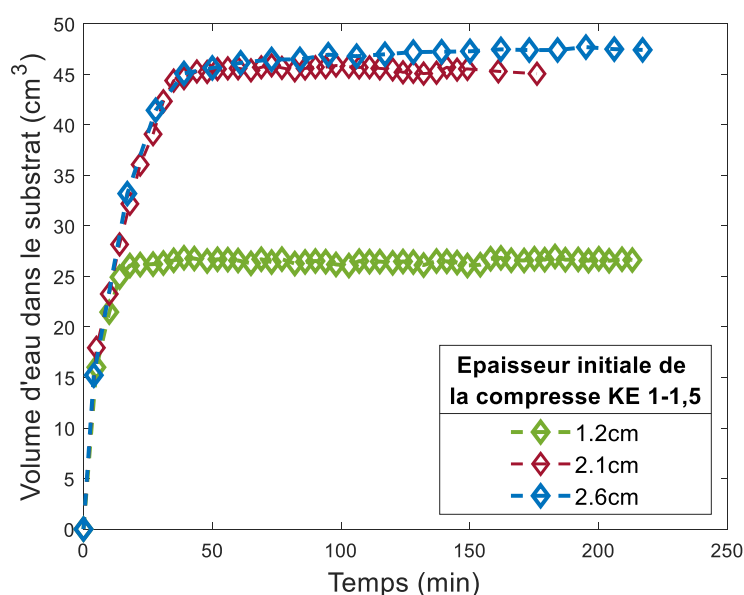


Figure 87 : Evolution des volumes d'eau transférés au substrat en fonction du temps pour différentes épaisseurs de compresse KE 1-1,5.

En fonction de l'épaisseur de la compresse, le substrat en fin de processus est soit parfaitement saturé (cas de 2,1 cm et 2,6 cm) soit partiellement saturé (cas de 1,2 cm). En revanche, le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat se fait à la même vitesse. Par conséquent, nous pouvons déduire que l'épaisseur de la compresse n'a pas d'impact sur la cinétique d'imbibition du substrat.

III.2.b.iii Effet de la taille des billes de verre

Dans cette partie, la taille des billes de verre utilisées pour préparer le substrat modèle a été variée, modifiant ainsi le pouvoir d'extraction imposé par le substrat. Une compresse KE 1-1 d'une épaisseur de 2,1 cm est ainsi appliquée à la surface d'un substrat modèle dont le diamètre médian des billes est de 320 μm (EBV 320 μm). La séquence SPI est utilisée pour

obtenir la distribution d'eau à l'intérieur de ce système pendant tout le processus d'imbibition. Les profils 1D mesurés sont présentés Figure 88.

Le transfert d'eau depuis la compresse KE 1-1 vers l'empilement de billes de verre 320 μm présente un comportement différent de celui observé avec l'EBV 65 μm . En effet, un front d'eau progresse à l'intérieur du substrat mais sans pouvoir atteindre le fond du récipient. La distribution de l'eau à l'équilibre à l'intérieur du substrat n'est donc pas homogène : la partie supérieure du substrat est presque parfaitement saturée en eau alors que sa partie inférieure est presque sèche. Les forces capillaires développées à l'intérieur du substrat sont alors incapables d'homogénéiser la distribution d'eau dans ce dernier.

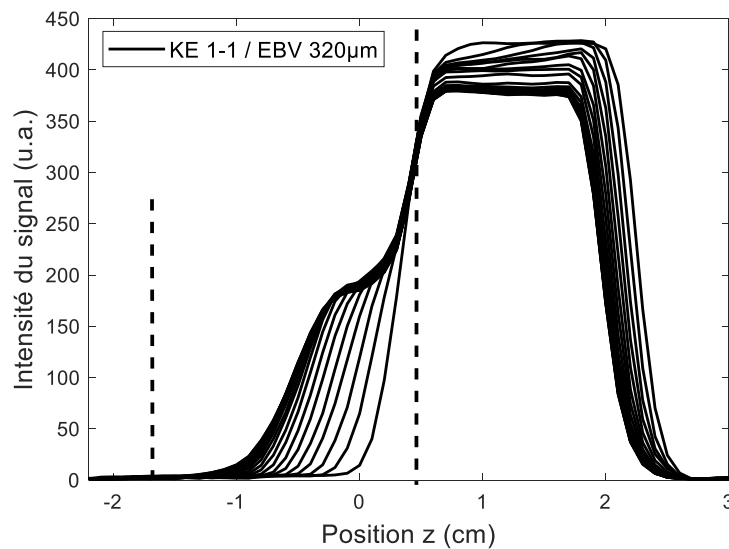


Figure 88 : Profils RMN (séquence SPI) décrivant la distribution de l'eau à l'intérieur d'un système composé d'une compresse KE 1-1 appliquée sur un empilement de billes de verre EBV 320 μm .

L'évolution du volume d'eau transféré depuis la compresse vers le substrat est présentée en fonction du temps (pour EBV 320 μm et 65 μm) Figure 89 :

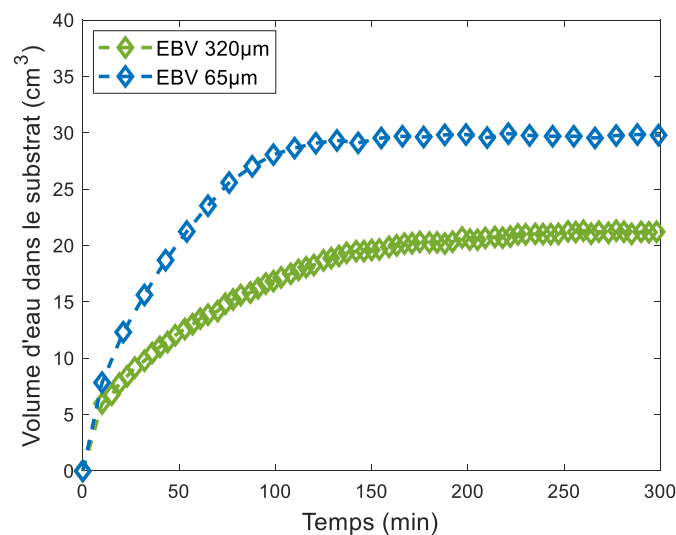


Figure 89 : Evolution des volumes d'eau transférés au substrat par une compresse KE 1-1 en fonction du temps pour les deux systèmes étudiés (EBV 320 μm et EBV 65 μm).

Du fait de son meilleur pouvoir extractant, l'empilement de billes de verre ayant les plus petits pores (EBV 65 μ m) permet d'extraire plus d'eau de la compresse et le transfert d'eau s'effectue plus rapidement.

III.2.b.iv Discussion des résultats

Grâce à l'ensemble des tests présentés dans cette partie, nous avons observé que la progression de l'eau à l'intérieur du substrat varie de manière significative en fonction de la configuration testée, que ce soit en terme de distribution spatiale dans le substrat ou encore de cinétique de transfert de la compresse vers le substrat. En effet, l'utilisation d'une compresse plus humide (faible concentration en solide) permet un transfert rapide de l'eau au substrat sous forme d'un front non saturé qui progresse à l'intérieur du réseau poreux jusqu'à atteindre le fond du récipient. Puis, la saturation en eau du substrat augmente progressivement dans un second temps. En revanche, l'utilisation d'un substrat dont le pouvoir d'extraction d'eau est faible (grosses billes de verre) assure un transfert d'eau plus lent depuis la compresse. De plus, la distribution spatiale de l'eau à l'équilibre dans le substrat n'est pas homogène. Le front d'eau non saturé ne parvient pas à atteindre le fond du milieu poreux.

La distribution spatiale de l'eau dans le substrat est principalement gouvernée par les propriétés de mouillage des billes de verre. Cependant, ces propriétés de mouillage ne sont pas maîtrisées dans le cadre de cette étude. Par conséquent, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la distribution spatiale de l'eau dans le substrat. Nous allons donc décrire la dynamique d'imbibition en nous basant uniquement sur l'évolution du volume d'eau transféré au substrat au cours du temps indépendamment de sa distribution à l'intérieur du substrat.

Avant tout, nous nous sommes assurés que, dans l'ensemble des configurations étudiées, seule l'eau de la compresse peut être transférée au substrat. En effet, la compresse étant un fluide à seuil (voir section II.2.d), il est possible que cette dernière s'écoule, sous sa forme « eau + argile », dans le réseau poreux du substrat sous l'effet des contraintes capillaires. D'après T. Chevalier et al. [4], ce cas de figure ne peut alors avoir lieu que si la compresse est soumise à un gradient de pression supérieur à $\nabla P \approx 12\tau_c/D_b$ où D_b est le diamètre des billes. Afin d'étudier cette possibilité, nous supposons que dans notre configuration, la compresse peut s'écouler et intégrer le réseau poreux du substrat jusqu'à atteindre une profondeur z à l'équilibre. Dans ce cas, le gradient de pression capillaire imposé par le substrat peut s'écrire sous la forme :

$$\nabla P_c \approx 2 \frac{\sigma}{zr_p} \quad (\text{III.3})$$

où z est la distance parcourue par la compresse à l'intérieur du substrat, r_p est le rayon des pores et σ la tension de surface entre l'eau et les billes de verre.

Nous en déduisons que la compresse ne peut parcourir une distance z à l'intérieur du substrat que si sa contrainte seuil respecte la condition :

$$\tau_c < \frac{\sigma D_b}{6zr_p} \approx \frac{\sigma}{z} \quad (\text{III.4})$$

Dans le cadre de nos essais, on en déduit que, pour que la compresse parcoure une distance de 1 mm (résolution des profils RMN) à l'intérieur du substrat, il faut que sa contrainte seuil soit inférieure à 70 Pa, ce qui correspond à une concentration initiale en kaolin d'environ 47 % (Figure 46). De plus, l'écoulement de la compresse (sous sa forme « eau + argile ») à travers la structure poreuse du substrat étant beaucoup plus lent que l'écoulement de l'eau extraite de la compresse, la concentration en kaolin de la compresse va augmenter très rapidement dès son application sur le substrat. De cette manière, on peut considérer qu'il n'y a pas d'écoulement significatif de la compresse entière (sous sa forme « eau + argile ») à l'intérieur du substrat et ce, même pour une compresse ayant initialement une concentration massique en kaolin inférieure à la concentration estimée à 47 %. Nous pouvons donc conclure que pour toutes les configurations étudiées, l'écoulement de la compresse à travers la structure poreuse du substrat n'est pas envisageable. De plus, nous avons pu vérifier visuellement à la fin du processus l'absence de particules d'argile au sein l'empilement de billes de verre.

Compte tenu de l'ensemble des observations présentées jusqu'ici, nous proposons une approche simplifiée permettant de décrire le processus d'imbibition d'un substrat à partir d'une compresse. Cette approche est basée sur la compétition entre trois principales contraintes :

1- Les contraintes capillaires imposées par le substrat (voir III.2.a.iv) :

$$P_c = \frac{\sigma}{r_p} \quad (\text{III.5})$$

2- La résistance de la compresse à la compression. En effet, la compresse, soumise aux contraintes capillaires, transfère une partie de son eau au substrat et se contracte suite à la déformation de sa structure solide (réarrangement des particules d'argiles). Nous avons vu précédemment (III.2.a.iv) que la contrainte résultante de la résistance à la contraction peut s'écrire en fonction de la contrainte seuil de la compresse τ_0 tel que :

$$R_c = \xi \tau_0 \quad (\text{III.6})$$

où $\xi \sim 2,3$ est une constante définie expérimentalement pour les compresse à base de kaolin (voir section III.2.a.iv).

3- La résistance de la compresse à l'écoulement. En effet, les contraintes capillaires imposées par le substrat vont permettre le transfert de l'eau depuis la compresse vers ce dernier mais, l'eau doit tout d'abord s'écouler à travers le réseau poreux de la compresse elle-même avant d'atteindre le substrat. Par conséquent, la contrainte résultante de la résistance de la compresse à cet écoulement peut s'écrire en utilisant la loi de Darcy (voir I.3.c) tel que :

$$R_e = H \frac{\mu}{k(\emptyset)} V \quad (\text{III.7})$$

où H est l'épaisseur de la compresse qui diminue lorsque cette dernière transfère une partie de son eau au substrat, μ est la viscosité de l'eau, k est la perméabilité de la compresse qui varie

en fonction de sa concentration en argile $\emptyset$ (quand la concentration $\emptyset$ augmente, la perméabilité k diminue) et V est la vitesse de transfert de l'eau depuis la compresse vers le substrat par unité de surface ($cm.s^{-1}$).

L'imbibition du substrat à partir de la compresse peut donc être décrite qualitativement par la compétition entre la contrainte motrice (P_c) et les contraintes de résistance (R_c et R_e) tel que :

$$P_c = R_c + R_e \quad (III.8)$$

Nous obtenons donc finalement :

$$\frac{\sigma}{r_p} = \xi \tau_0 + H \frac{\mu}{k(\emptyset)} V \quad (III.9)$$

A l'équilibre, la vitesse d'écoulement V est nulle et nous retrouvons l'état d'équilibre discuté dans la partie III.2.a.iv tel que :

$$\frac{\sigma}{r_p} = \xi \tau_0 \quad (III.10)$$

En écoulement, l'équation peut alors s'écrire sous la forme :

$$\left(\frac{\sigma}{r_p} - \xi \tau_0 \right) k(\emptyset) = \mu H V \quad (III.11)$$

Afin de vérifier la cohérence du modèle proposé, nous avons étudié la variation de HV en fonction de la concentration de la compresse $\emptyset$. A partir des données expérimentales présentées auparavant, la vitesse d'imbibition V est déterminée comme la variation du volume d'eau transféré au substrat au cours du temps, et la hauteur H est mesurée à travers les profils RMN en suivant la position du front de la compresse. La variation de HV en fonction de la concentration de la compresse est présentée Figure 90, pour les différentes configurations étudiées dans ce chapitre.

Deux régimes peuvent être observés :

- Tout d'abord, une diminution progressive de HV en fonction de la concentration. Cette diminution est due aux transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat qui engendre une augmentation de sa concentration en solide et une contraction de la compresse (diminution de l'épaisseur H) mais également une diminution de la vitesse de transfert de l'eau au cours du processus d'imbibition.
- Dans un second temps, une chute importante de HV lorsqu'on atteint une concentration en solide critique dont la valeur dépend de la configuration étudiée. Cette chute s'explique par la fin du processus d'imbibition soit par la saturation parfaite du substrat soit par l'atteinte de l'état d'équilibre.

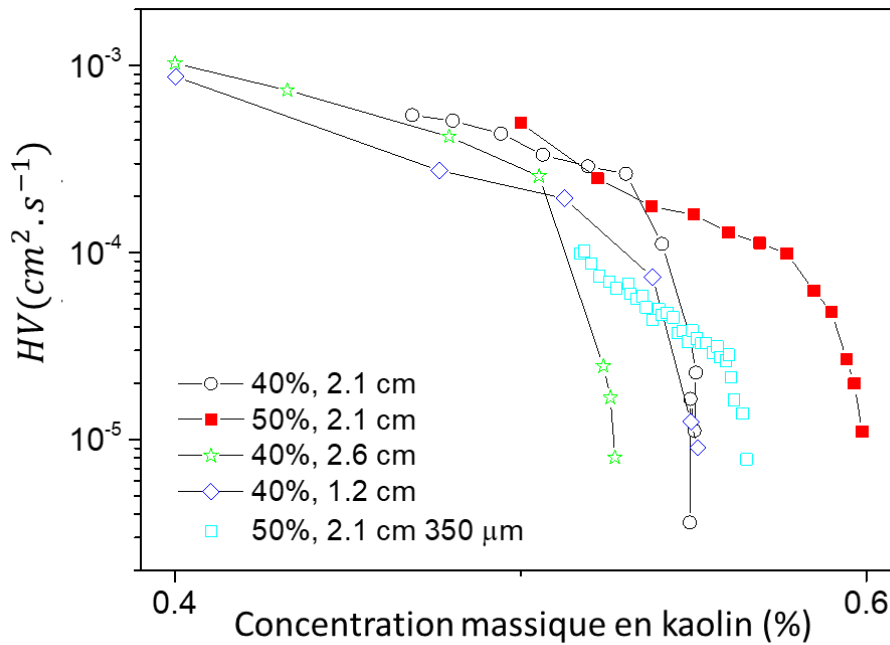


Figure 90 : Evolution du produit de l'épaisseur de la compresse H et de la vitesse de transfert d'eau V en fonction de la concentration de la compresse pour différents systèmes étudiés

Malgré les hypothèses grossières mises en place dans l'approche de modélisation proposée, les résultats de la Figure 90 s'avèrent très satisfaisants. En effet, nous montrons que, pour l'ensemble des configurations étudiées, la diminution de HV en fonction de la concentration en kaolin de la compresse suit une courbe maîtresse avant d'atteindre une concentration critique. Seule la configuration utilisant de plus grosses billes (320 μm) se trouve en dessous de cette courbe maîtresse, ce qui s'explique par la taille des pores de cet empilement qui est 5 fois plus grande que celle des pores de l'empilement de billes de verre de 65 μm . Le pouvoir d'extraction imposé par ce substrat est donc environ cinq fois plus faible. Ainsi, en accord avec le modèle proposé, les valeurs de HV mesurées pour cette configuration (EBV 320 μm) sont environ 5 fois inférieures à celles de la courbe maîtresse obtenue pour l'EBV 65 μm .

Finalement, on peut noter que cette approche permet également d'estimer les valeurs de perméabilité des compresses en fonction de leur concentration en kaolin. Par exemple, pour $\phi = 50\%$, nous obtenons une valeur de perméabilité $k(\phi = 50\%) \approx 5.10^{-15} \text{ m}^2$. De manière satisfaisante, on peut déjà constater que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle pouvant être calculée par la formule de Kazeny-Carman pour un empilement de billes sphériques tel que $k \approx \frac{r_p^2}{50} \propto 10^{-15} \text{ m}^2$ avec $r_p \sim 0,5 \mu\text{m}$ pour les compresses à base de kaolin (II.2.b.ii). De plus, la valeur de la perméabilité obtenue a montré un bon accord avec celle mesurée expérimentalement par E. Bourguignon [5] avec une compresse à base de kaolin ($k = 5,3.10^{-15} \text{ m}^2$).

III.3 Synthèse du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la première phase du procédé de décontamination d'un milieu poreux par une compresse, à savoir l'imbibition d'un substrat modèle initialement sec à partir d'une pâte déformable. Les expériences réalisées ont permis d'avoir accès à la distribution d'eau à l'intérieur de systèmes compresse/substrat tout au long du processus d'imbibition. Ainsi, le transfert d'eau depuis la compresse vers le substrat a pu être quantifié.

Contrairement à ce qui est proposé dans la littérature [6] (voir I.4.c), nous avons montré qu'un transfert d'eau efficace peut être assuré depuis une compresse vers un substrat même dans le cas où la taille des pores de la compresse est plus petite que celle du substrat. Ce phénomène est principalement dû à la capacité de la compresse à se contracter sous l'effet des contraintes capillaires imposées par le substrat et lui transférer ainsi une partie de son eau.

D'autre part, nous avons montré que l'imbibition du substrat à partir d'une compresse présente un comportement différent de l'imbibition spontanée des milieux poreux à partir d'un réservoir de liquide décrite par le modèle de Lucas-Washburn (I.4.b). En effet, un front d'eau progresse dans le substrat, sans le saturer, jusqu'à atteindre le fond du milieu poreux. Ensuite, le niveau de saturation augmente d'une manière homogène dans le substrat. Enfin, le processus d'imbibition s'arrête et un équilibre est atteint. En fonction du système étudié, la saturation en eau du substrat à l'équilibre peut être parfaite ($\Phi_{EBV} = 100\%$) ou partielle ($\Phi_{EBV} < 100\%$).

Dans un le cas d'une saturation parfaite du substrat ($\Phi_{EBV} = 100\%$), on comprend aisément l'arrêt du processus d'imbibition, les pores du matériau poreux étant à ce stade déjà complètement remplis.

Dans le cas d'une saturation partielle du substrat ($\Phi_{EBV} < 100\%$), nous avons montré que l'arrêt de l'imbibition est dû à un équilibre entre les contraintes capillaires imposées par le substrat (force motrice : inversement proportionnelle à la taille des pores du substrat) et la résistance de la compresse à la compression (force résistante : proportionnelle à la contrainte seuil de la compresse).

Finalement, une première approche de modélisation de la dynamique de ce processus d'imbibition a été proposée. Le modèle suggéré est basé sur la compétition entre l'ensemble des contraintes en jeu : les contraintes capillaires fixées par le substrat, la résistance de compresse à la compression et la résistance de la compresse à l'écoulement (caractérisée par la perméabilité de la compresse). La cohérence du modèle proposé a pu être vérifiée et les résultats obtenus sont pleinement satisfaisants.

III.4 Références bibliographiques

- [1] Marlière, C. Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d'eau : application au mortier. *Thèse. Université Paris-Est.* (2013).
- [2] Bardet, J.P. Experimental Soil Mechanics. *Prentice Hall, New York, USA.* (1997).
- [3] Coussot, P. Rheometry of pastes, suspensions and granular materials. *Wiley, New York, USA,* (2005).
- [4] Chevalier, T., Chevalier, C., Clain, X., Dupla, J.C., Canou, J., Rodts, S., Coussot, P. Darcy's law for yield stress fluid flowing through a porous medium. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 195, 57-66. (2013).
- [5] Bourguignon, E. Dessalement de matériaux poreux modèles par la méthode des compresses. *Thèse. Ecole des Ponts ParisTech.* (2009).
- [6] Pel, L., Sawdy, A., Voronina, V. Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, 59–67, (2010).

Chapitre IV: Séchage des systèmes compresse/substrat

Sommaire

IV.1 Protocole expérimental.....	108
IV.2 Séchage des compresses.....	109
IV.2.a Compresse à base de kaolin	109
IV.2.b Compresse à base de cellulose	111
IV.2.c Discussion :.....	117
IV.3 Séchage des systèmes compresse/substrat	122
IV.3.a Compresse KE 1-1 / EBV 65 µm	123
IV.3.b Compresse CE 1-12 / EBV 65 µm	127
IV.3.c Discussion.....	132
IV.4 Synthèse du chapitre	136
IV.5 Références bibliographiques.....	137

Après avoir étudié la première étape du procédé de décontamination (imbibition du substrat à partir d'une compresse) dans le Chapitre III, nous allons nous intéresser dans ce chapitre à la deuxième étape du procédé : le séchage du système compresse/substrat. L'objectif de cette étude est de comprendre et d'expliquer comment le séchage d'un système complexe, composé d'une pâte humide appliquée sur un substrat initialement saturé en eau, engendre un transfert de liquide depuis le substrat vers la compresse.

Dans un premier temps, le protocole expérimental adopté pour les expériences de séchage sera présenté. Ensuite, le séchage d'une compresse seule sera étudié dans le but de bien comprendre la dynamique de séchage de ces milieux poreux déformables. Pour finir, le séchage de systèmes composés d'une compresse humide appliquée sur la surface d'un substrat modèle initialement saturé en eau sera discuté.

IV.1 Protocole expérimental

Le séchage des différents échantillons présentés dans cette partie est étudié par les techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (II.3). Les expériences de séchage sont ainsi réalisées à l'intérieur du spectromètre disponible au Laboratoire Navier (II.3.e) en exposant l'échantillon à un flux d'air sec soufflé perpendiculairement à sa seule surface libre. Pour ce faire, nous utilisons l'arrivée de l'air comprimé qui est filtré et asséché ($HR < 1\%$, filtre et sécheur Domnick Hunter). Le sécheur provoquant de brusques variations de débit, nous utilisons un régulateur de pression pour air comprimé équipé d'un manomètre pour fixer la pression ($\sim 0.15 \text{ MPa}$). Le flux d'air sec est ensuite relié au haut du porte-échantillon à travers un tube cylindrique ($\sim 1 \text{ cm}$ de diamètre). L'air arrive donc perpendiculairement à la surface de l'échantillon et s'échappe à travers les ouvertures percées au niveau de la surface inférieure du porte-échantillon (voir la Figure 91). L'air autour de la surface libre est donc renouvelé en permanence et les conditions extérieures sont par conséquent constantes tout au long du séchage (humidité relative : $HR < 1\%$, vitesse moyenne du flux : $\langle v \rangle = 0,1 \text{ m.s}^{-1}$, température ambiante : $T \approx 22^\circ \text{C}$).

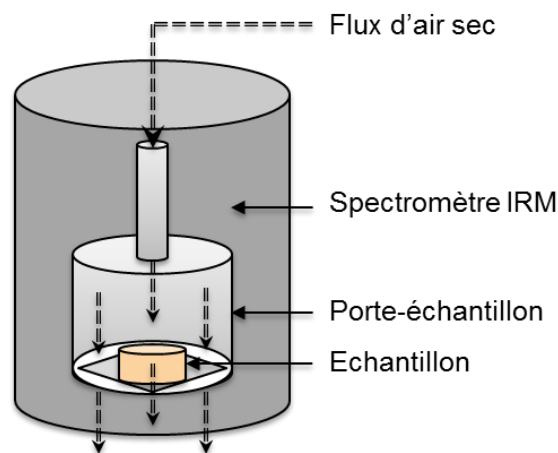


Figure 91 : Illustration du séchage convectif d'un échantillon à l'intérieur du spectromètre.

IV.2 Séchage des compresses

Dans cette partie, le séchage convectif de deux différentes formulations de compresse sera présenté : Une compresse à base de kaolin KE 1-1 et une compresse à base de cellulose CE 1-12.

IV.2.a Comprime à base de kaolin

Une compresse KE 1-1 fraîchement préparée est coulée dans un récipient cylindrique en verre ($m_c = 340g$ et $h_c = 3,9\text{ cm}$) comme présenté Figure 92. Le récipient est ensuite inséré à l'intérieur du spectromètre et le séchage de la compresse est lancé.

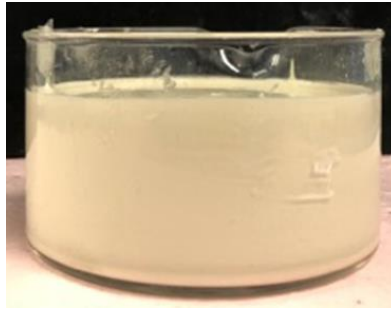


Figure 92 : Comprime KE 1-1 avant séchage

La séquence SPI (II.3.d.ii) est utilisée afin d'observer la distribution axiale de l'eau dans la compresse (en fonction de sa hauteur). Les profils (intensité du signal RMN en fonction de la position z) mesurés tout au long du séchage sont présentés Figure 93.

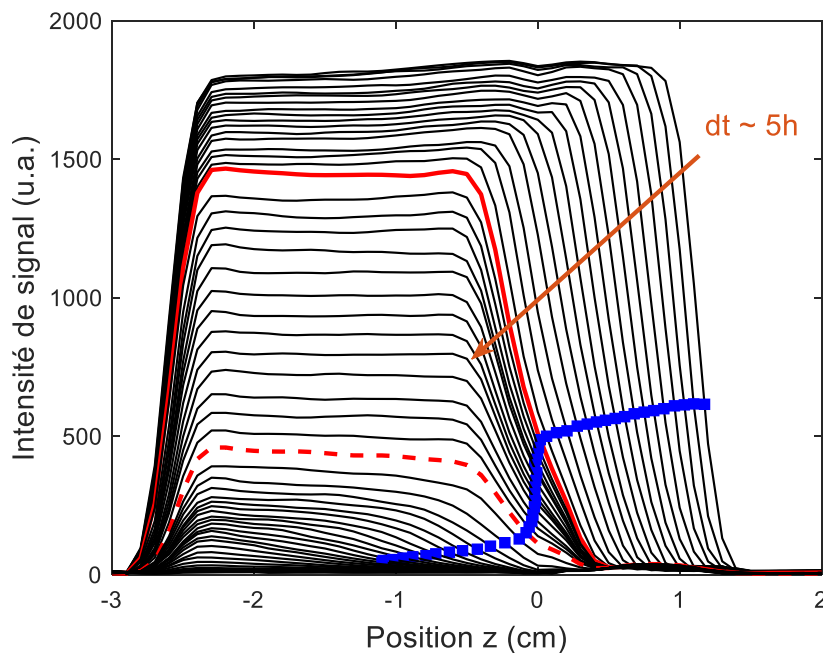


Figure 93 : Profils RMN mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage d'une compresse KE 1-1. L'intervalle entre deux profils est d'environ 5 h. Les points bleus permettent de suivre la position du front d'eau dans la compresse. Le profil continu en rouge correspond à $t = 85\text{ h}$. Le profil discontinu en rouge correspond à $t = 165\text{ h}$.

Trois régimes sont identifiés :

(1) Jusqu'à 85 h de séchage (ligne rouge de la Figure 93), l'intensité du signal RMN diminue et la compresse se contracte axialement (déplacement de la position du front d'eau sur l'axe z , points bleus). L'épaisseur de la compresse passe alors de 3,9 cm à 2,7 cm, soit un volume contracté d'environ 78 cm^3 (la section de la compresse est constante et d'environ 65 cm^2).

(2) Après 85 h, la contraction axiale s'arrête (position du front d'eau fixe) et plus aucune déformation de la compresse n'est observée par la suite. Pour chaque profil, l'intensité du signal RMN diminue mais reste constante sur toute la hauteur de la compresse : la désaturation de la pâte se fait donc de manière homogène tout au long de ce régime.

(3) Finalement, à partir de $t = 165 \text{ h}$, une zone sèche commence à avancer progressivement à l'intérieur de la compresse (déplacement de la position du front d'eau) et la compresse continue à se désaturer. La distribution d'eau à l'intérieur de la compresse n'est donc plus homogène.

Il est important de souligner ici que la même expérience de séchage a été réalisée à l'extérieur du spectromètre afin de vérifier que le deuxième déplacement de la position du front (à partir de $t = 165 \text{ h}$) n'est pas dû à une deuxième contraction de la compresse. En effet, une seule contraction est observée macroscopiquement et a lieu lors du premier régime (jusqu'à 85 h). Ensuite, l'épaisseur de la compresse ne varie plus. Par conséquent, le deuxième déplacement du front d'eau est bien dû au développement d'une zone sèche qui progresse à l'intérieur de la compresse.

L'intégration de chacun de ces profils 1D sur la hauteur de la compresse permet de suivre l'évolution du volume d'eau tout au long du séchage (Figure 94). L'évolution de la position du front d'eau (point bleus dans la Figure 93) peut également être tracée en fonction du temps (insert Figure 94).

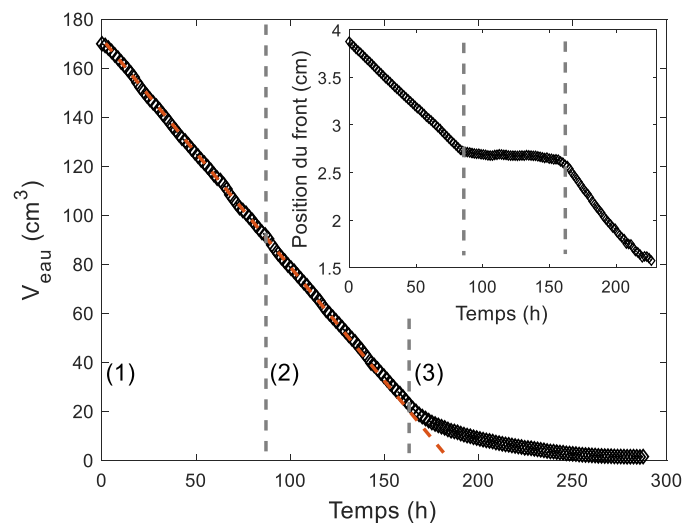


Figure 94 : Evolution du volume d'eau dans la compresse KE 1-1 pendant le séchage. En insert : Evolution de la position du front d'eau dans la compresse pendant le séchage.

Lors du premier régime (jusque 85 h), le volume d'eau dans la compresse passe de 170 cm^3 à $92,2 \text{ cm}^3$, soit une évaporation de $77,8 \text{ cm}^3$ d'eau. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que le volume de compresse contracté durant ce premier régime peut être estimé géométriquement à 78 cm^3 . Ainsi, la variation du volume de la compresse due à la contraction correspond bien au volume d'eau évaporée. On en déduit donc que, tout au long de ce régime, le volume d'air infiltré dans le réseau poreux de la compresse est négligeable. Par conséquent, les pores de la compresse restent parfaitement saturés en eau et ce, jusqu'à la fin du premier régime ($t = 85 \text{ h}$). D'autre part, l'évaporation de l'eau se fait à vitesse constante (décroissance linéaire du volume d'eau). Le séchage est donc contrôlé par les conditions extérieures imposées par la température et le flux d'air sec et l'évaporation se fait au niveau de la surface libre de la compresse (voir section I.5.b).

Ensuite, au cours du second régime (de $t = 85 \text{ h}$ à $t = 160 \text{ h}$), la compresse ne peut plus se contracter sous l'effet des contraintes compressives engendrées par le séchage [1] (voir section I.5.c) et la contraction maximale est atteinte (concentration massique en kaolin d'environ 65 %). L'évaporation de l'eau conserve tout de même la même vitesse de séchage constante observée lors du premier régime ($V_{sc} \approx 0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et se fait donc toujours au niveau de la surface libre de la compresse. Ce phénomène est possible grâce aux forces de rééquilibrage capillaire qui permettent d'alimenter en permanence la surface libre en eau en créant un écoulement depuis le fond de la compresse vers sa surface supérieure (I.5.b). C'est pourquoi la désaturation de la compresse se fait toujours de manière homogène durant le deuxième régime et permet d'évaporer environ 71 cm^3 d'eau (le volume d'eau passe de $92,2 \text{ cm}^3$ à $21,2 \text{ cm}^3$).

Finalement, la décroissance du volume d'eau ralentit significativement lors du troisième régime (à partir de $t = 165 \text{ h}$). Cette chute de la vitesse de séchage a lieu exactement au moment où un front sec apparent commence à progresser à l'intérieur de la compresse (déplacement de la position du front d'eau dans la Figure 94-insert). A ce stade, les forces capillaires ne sont plus capables d'assurer l'ascension de l'eau jusqu'à la surface supérieure de la compresse à cause de sa faible saturation ($\Phi \approx 23 \%$ à $t = 165 \text{ h}$). L'évaporation s'effectue alors à l'intérieur de la compresse comme observé Figure 93 avec l'apparition de gradients de saturation au niveau de la surface libre sur les profils RMN. Par conséquent, le séchage est gouverné non plus par l'évaporation au niveau de la surface mais par la diffusion de la vapeur d'eau depuis la surface d'évaporation (marquée par la position du front d'eau à l'intérieur de la compresse) vers la surface libre à travers le réseau poreux de la compresse.

IV.2.b Compresse à base de cellulose

Pour cette expérience, un tripode rempli d'huile de silicone a été placé au-dessus d'une compresse CE 1-12 ($m_c = 240 \text{ g}$ et $h_c = 4 \text{ cm}$) coulée dans le récipient cylindrique en verre (Figure 95). L'utilisation d'un tel tripode va nous permettre de suivre la contraction axiale de la compresse tout au long du séchage. En effet, l'huile contenue dans le tripode possède un très

faible coefficient de diffusion, ce qui lui permet de sécher très lentement par rapport à l'eau et donc de rester visible par la séquence d'imagerie 2D, même quand la saturation de la compresse devient trop faible pour être détectée par cette séquence (Figure 96-f). Ainsi, la position fixe du tripode au-dessus de la compresse permet d'avoir accès directement à la position de sa surface supérieure (front de la compresse) et ce, même lorsque la position du front d'eau va progresser à l'intérieur de la compresse en fin de séchage (front sec apparent).



Figure 95 : Illustration de la position du tripode sur la compresse à base de cellulose CE 1-12.

La séquence d'imagerie 2D (II.3.d.i) a été utilisée pour observer qualitativement la distribution d'eau à l'intérieur de la compresse CE 1-12. Les images 2D, mesurées tout au long du séchage, sont présentées Figure 96.

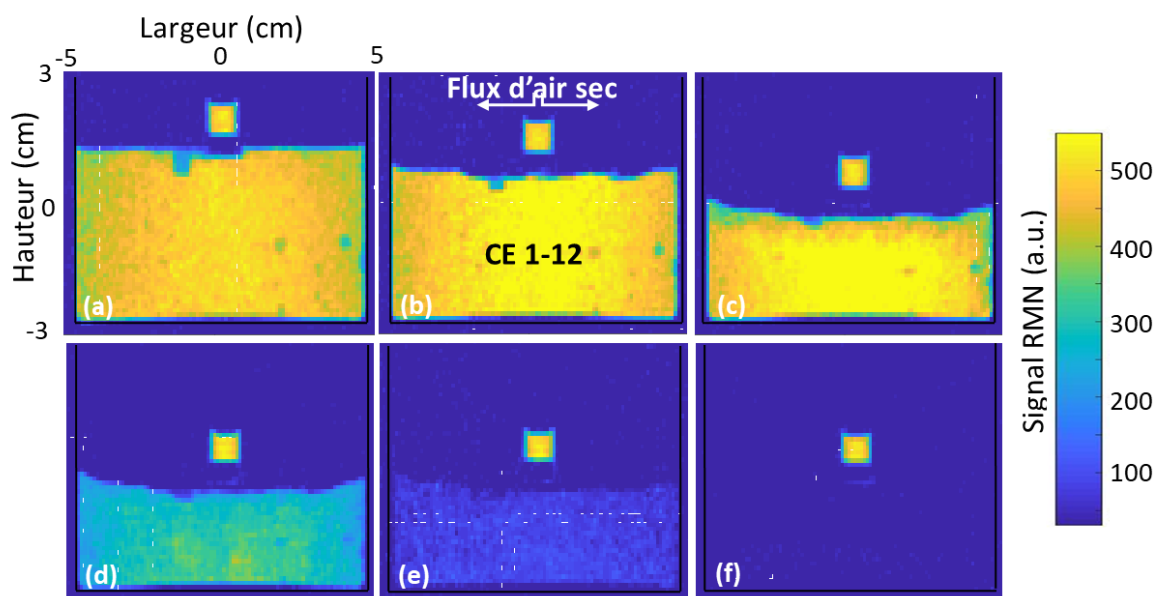


Figure 96 : Images 2D du séchage d'une compresse CE 1-12. (a) 2 h - (b) 40 h - (c) 115 h - (d) 200 h - (e) 250 h - (f) 280 h. L'intensité du signal RMN est une fonction croissante (mais non linéaire) de la saturation en eau (la couleur jaune indique une forte saturation en eau contrairement à la couleur bleue foncée qui indique l'absence d'eau).

Dans un premier temps (a-c), la contraction axiale de la compresse CE 1-12 est observée. L'épaisseur de la compresse diminue progressivement puis s'arrête lorsque la contraction maximale est atteinte. Puis (c-e), la compresse se désature de manière homogène (aucun gradient significatif d'intensité du signal n'est observé). Enfin, lorsque la saturation en eau de

la compresse est trop faible (f), les images 2D ne sont plus capable d'identifier l'eau à l'intérieur de la compresse. L'apparition d'une zone sèche dans la compresse n'est donc pas visualisable avec cette séquence. En revanche, un léger déplacement axial du tripode a été observé signifiant qu'une deuxième contraction de la compresse CE 1-12 a lieu en toute fin du séchage. A noter que cette légère contraction axiale a été également observée lors de tests de séchage macroscopiques non présentés dans ce rapport. Elle n'est donc pas imputable à la présence du tripode. Cette deuxième contraction sera par ailleurs analysée à la fin de cette partie dans le but d'identifier son origine.

La Figure 96 montre également que la distribution radiale de l'eau reste homogène tout le temps du séchage (pas de variation significative de l'intensité du signal RMN en fonction la largeur). La séquence SPI (II.3.d.ii) peut donc être utilisée pour déterminer la distribution axiale de l'eau sur la hauteur de la compresse. Les profils mesurés sont présentés Figure 97.

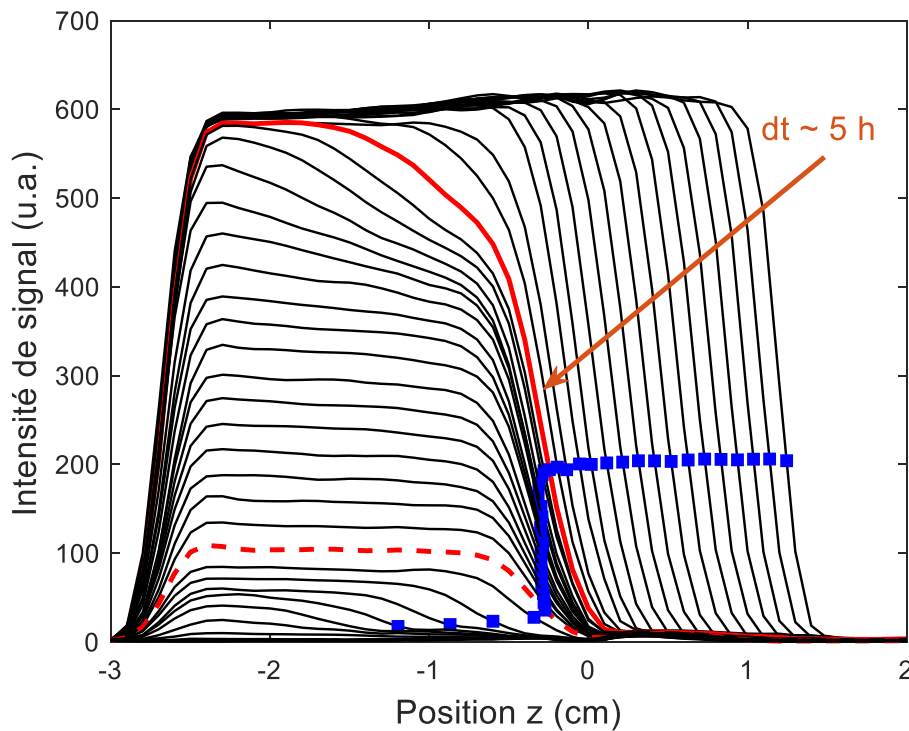


Figure 97 : Profils RMN mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage d'une compresse CE 1-12. L'intervalle entre deux profils est d'environ 5h. Les points bleus permettent de suivre la position du front d'eau dans la compresse. Le profil continu en rouge correspond à $t = 115$ h. Le profil discontinu en rouge correspond à $t = 250$ h.

Le séchage d'une compresse CE 1-12 présente un comportement relativement similaire à celui d'une compresse KE 1-1, à savoir trois régimes :

(1) Contraction axiale de la compresse marquée par le déplacement de la position du front d'eau. Son épaisseur passe de 4 cm initialement à environ 2,4 cm après 115 h de séchage, soit un volume contractée d'environ 104 cm^3 .

(2) La contraction axiale s'arrête (position du front d'eau fixe à partir de 115 h) et la compresse commence à se désaturer. Il est important de souligner que, dans la cas d'une compresse CE 1-12, la désaturation ne se fait pas immédiatement d'une manière homogène. En effet, des gradients d'intensité du signal RMN sont dans un premier temps observés (signal plus faible au niveau de la surface supérieure de la compresse). En revanche, ces gradients tendent à disparaître, donnant ainsi lieu à une désaturation homogène de la compresse jusqu'à $t = 250$ h. L'origine de ce comportement n'est, pour le moment, pas encore identifiée.

(3) A partir de $t = 250$ h, un nouveau régime est observé grâce à la séquence SPI qui permet de suivre la distribution d'eau dans le système jusqu'à des très faibles saturations en eau (contrairement à la séquence d'imagerie 2D). La distribution d'eau à l'intérieur de la compresse n'est plus homogène et un front sec apparent commence à progresser à l'intérieur de la compresse (déplacement de la position du front d'eau).

La courbe de variation du volume d'eau associée à ces trois régimes ainsi que l'évolution de la position du front d'eau dans la compresse sont présentées Figure 98.

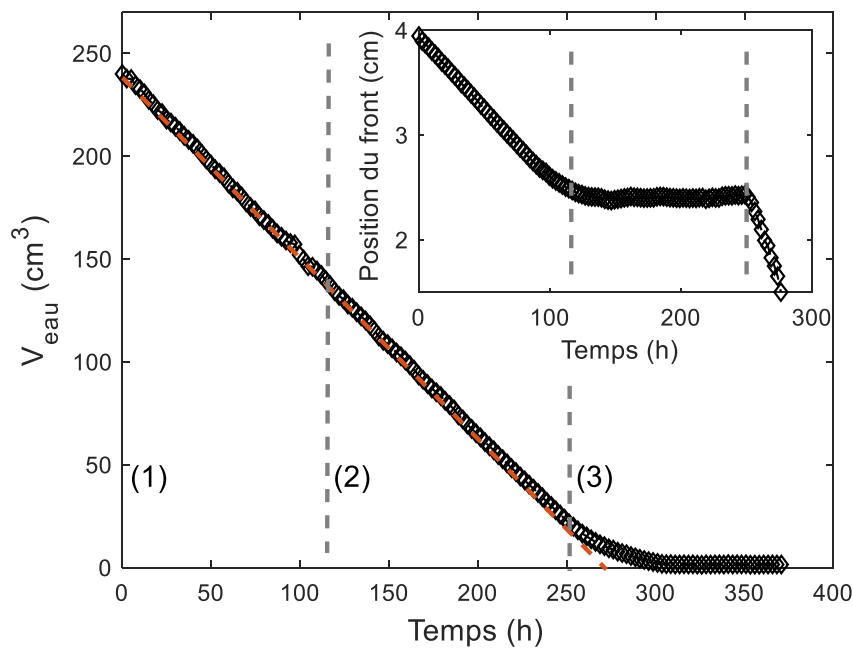


Figure 98 : Evolution du volume d'eau dans la compresse CE 1-12 pendant le séchage. En insert : Evolution de la position du front d'eau dans la compresse pendant le séchage

Lors du premier régime (de $t = 0$ h à $t = 115$ h), le volume d'eau dans la compresse passe de 240 cm^3 à 137 cm^3 , soit une évaporation d'environ 103 cm^3 d'eau. Cette variation de volume d'eau correspond bien à la variation du volume de la compresse déterminé géométriquement (environ 104 cm^3). Ainsi, on peut considérer que les pores de la compresse sont parfaitement saturés en eau à la fin de ce régime. Ensuite, à partir de $t = 115$ h, la compresse ne se contracte plus car les fibres de cellulose ne sont, à ce stade, plus capables de se réarranger pour compenser le volume d'eau évaporée. La compresse commence donc à se désaturer et le volume d'eau dans cette dernière passe alors de 137 cm^3 ($t = 115$ h) à 21 cm^3 ($t = 250$ h).

A noter que, tout au long de ces deux régimes, le séchage de la compresse se fait à vitesse constante ($V_{sc} \approx 0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). L'évaporation de l'eau se fait alors principalement au niveau de la surface libre grâce aux forces de rééquilibrages capillaires qui permettent de l'alimenter en eau en permanence. Enfin, la décroissance du volume d'eau dans la compresse est ralentie (à partir de $t = 250 \text{ h}$) lorsque que le front d'eau commence à progresser à l'intérieur de la compresse, marquant ainsi l'apparition d'une zone sèche (insert-Figure 98). En effet, les forces capillaires ne sont plus capables d'assurer l'ascension de l'eau jusqu'à la surface supérieure de la compresse à cause de sa faible saturation en eau ($\Phi \approx 15\%$ à $t = 250 \text{ h}$). L'évaporation s'effectue alors de plus en plus à l'intérieur de la compresse et le séchage est ralenti.

Contrairement à la compresse à base de kaolin, la compresse à base de cellulose présente une particularité supplémentaire due à la nature même des fibres qui sont capables de gonfler en absorbant une importante quantité d'eau. Par conséquent, deux états physico-chimiques de l'eau peuvent être observés à l'intérieur d'une compresse à base de cellulose :

- L'eau libre présente dans les pores de la compresse appelée aussi eau capillaire.
- L'eau liée qui est imprégnée dans les fibres de cellulose [2][3].

Dans le but d'aller plus loin dans l'étude du séchage d'une compresse à base de cellulose, une séquence spécifique a été utilisée pour suivre séparément l'évolution de l'eau libre (dans les pores) et l'eau liée aux fibres lors du séchage. En effet, l'eau libre et l'eau liée possèdent deux environnements différents au sein de la compresse et donc sont caractérisées par deux temps de relaxation distincts. La Figure 99 présente le spectre de distribution des temps de relaxation T_2 (voir II.3.a.iv) de la compresse CE 1-12 mesuré par la séquence CPMG (II.3.b.iii). Deux pics, correspondant à deux différentes valeur de T_2 , peuvent être distingués : $T_{2\text{-eau libre}} \sim 120 \text{ ms}$ et $T_{2\text{-eau liée}} \sim 20 \text{ ms}$.

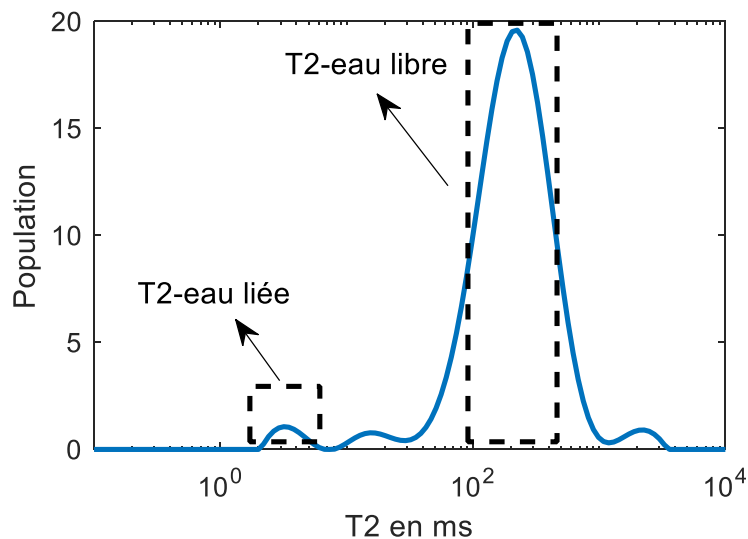


Figure 99 : Spectre de distribution des temps de relaxation T_2 de la compresse CE 1-12.

La séquence utilisée nous permet de distinguer les deux états physico-chimiques de l'eau à travers un traitement de données basé sur la séparation des temps de relaxation : $T_{2\text{-eau libre}}$

et $T_{2\text{-eau liée}}$. Les évolutions du volume d'eau libre et d'eau liée peuvent ainsi être obtenues séparément tout au long du séchage. La Figure 100 donne l'évolution de ces volumes en fonction du temps. La somme de ces deux courbes est également tracée et comparée à la courbe d'évolution du volume d'eau totale dans la compresse obtenue par la séquence SPI (Figure 98). La superposition de ces deux courbes permet de valider les résultats de cette séquence ainsi que la séparation de l'eau libre et liée.

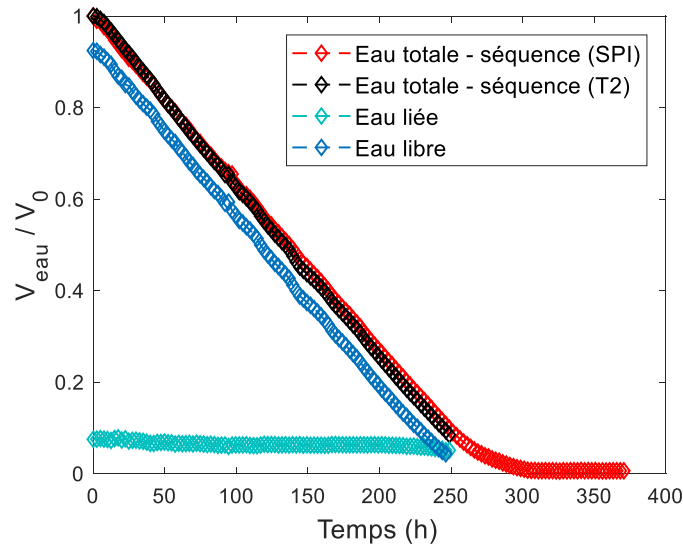


Figure 100 : Evolution des différents volumes d'eau (V_{eau}) dans la compresse CE 1-12 divisés par son volume d'eau initial (V_0) durant son séchage.

La Figure 100 montre que, pendant toute la phase de séchage à vitesse constante, la saturation en eau liée (courbe bleu clair) dans les fibres est pratiquement constante. En effet, le séchage de la compresse lors cette phase est principalement dû à l'évaporation de l'eau libre (courbe bleu foncé), et ce jusqu'à atteindre une faible valeur de saturation ($\sim 15\%$). A partir de là, la distinction entre eau libre et eau liée n'est plus possible car les temps de relaxation deviennent du même ordre de grandeur (diminution du temps de relaxation T_2 de l'eau libre lors de la désaturation de la compresse). En revanche, nous pouvons tout de même conclure que l'évaporation de l'eau liée aux fibres de cellulose n'a lieu que lors du troisième régime (à partir de $t = 250$ h) marqué par un séchage de plus en plus lent et à l'apparition d'une zone sèche dans la compresse (progression de la position du front d'eau à l'intérieur de la compresse à partir de $t = 250$ h, Figure 101).

Enfin, nous avons vu (grâce à l'utilisation du tripode posé sur la compresse, Figure 96) qu'une seconde contraction a lieu en fin de séchage. La Figure 101 présente l'évolution de la position du front de la compresse déduite à partir de la position du tripode (car la distance entre le tripode et la surface supérieure de la compresse est constante). La comparaison entre la position du front de la compresse et la position du front d'eau (présentée par les points bleus sur la Figure 97 et tracée en insert de la Figure 98) permet de montrer que cette deuxième contraction a lieu exactement au moment où le front d'eau commence à progresser à l'intérieur de la compresse (apparition d'une zone sèche à partir de $t = 250$ h). En couplant ces

observations avec les résultats de séparation d'eau libre et eau liée, l'origine de cette deuxième contraction pourrait ainsi provenir de l'évaporation de l'eau liée aux fibres (à partir de $t = 250h$) qui engendre un rétrécissement de la taille des fibres et donc une légère contraction de la compresse en fin de séchage.

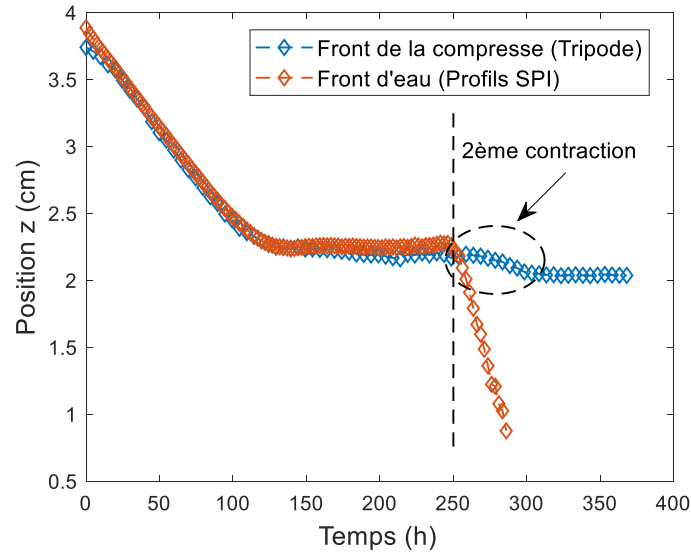


Figure 101 : Evolution de la hauteur de la compresse (déterminée grâce à la présence du tripode) et de la position du front d'eau (déterminée grâce à la séquence SPI).

IV.2.c Discussion :

Il est tout d'abord important de souligner que, pour les deux expériences de séchage présentées dans cette partie, les forces gravitationnelles sont négligeables en comparaison avec les forces capillaires. En effet, le nombre de Bond (Bo) (voir équation (I.19)), permettant d'évaluer la compétition entre ces deux forces, a été calculé dans le cas de nos expériences tel que :

$$Bo = \frac{\rho g H_0}{2\sigma/r_p} \quad (IV.1)$$

où $\rho \approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique de l'eau, $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ est l'accélération gravitationnelle, $H_0 \approx 4 \text{ cm}$ est la hauteur de la compresse, r_p est la taille caractéristique des pores ($r_p \approx 0,5 \mu\text{m}$ pour KE 1-1 ; $r_p \approx 30 \mu\text{m}$ pour CE 1-12) et σ est la tension de surface ($\sigma_{\text{air/eau}} = 0.072 \text{ N/m}$). Ce qui nous donne $Bo \propto 10^{-2} \ll 1$ dans le cas de CE 1-12 et $Bo \propto 10^{-3} \ll 1$ dans le cas de KE 1-1. Ainsi, ce sont donc bien les forces capillaires qui dominent dans chacun des cas.

Suite à l'ensemble des observations réalisées dans cette partie, le séchage convectif d'une compresse peut être décrit principalement par trois régimes :

➤ Contraction axiale de la compresse :

Ce premier régime est marqué par une importante contraction axiale de la compresse due aux contraintes compressives engendrées par l'évaporation de l'eau au niveau de la surface libre

(I.5.c). En effet, dès que la compresse est mise en contact avec le flux d'air sec, l'eau commence à s'évaporer au niveau de la surface libre. Des ménisques air/eau apparaissent et vont engendrer des contraintes capillaires ayant pour effet de déformer la compresse pour compenser le volume d'eau évaporée. On observe alors une contraction de la compresse.

Par conséquent, l'évaporation de l'eau s'effectue au niveau de la surface libre tout au long de ce premier régime. La vitesse de séchage est constante ($V_{sc} \approx 0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et ce quelle que soit la formulation de compresse (KE 1-1 ou CE 1-12). Cette vitesse V_{e0} est alors fixée par les conditions extérieures (voir la section I.5.a.ii) tel que :

$$V_{e0} = D \frac{n_v - n_0}{\rho_0 \delta} = \frac{V_{sc}}{S_0} \approx 3,84 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{IV.2})$$

où ρ_0 la masse volumique de l'eau ($\rho_0 \approx 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 25°C), S_0 est la section de l'échantillon ($S_0 = \pi \left(\frac{9,1}{2}\right)^2 = 65 \text{ cm}^2$), D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ($D = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C), δ est l'épaisseur de diffusion (en m), n_v est la densité de vapeur d'eau maximum qui peut être contenue dans l'air ($23,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ à 25°C), et n_0 est la densité de vapeur d'eau dans l'air extérieur (dans notre cas, on considère que $n_0 = 0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ car le flux d'air soufflé est sec $HR < 1\%$). Nous pouvons donc établir l'épaisseur de diffusion fixée par les conditions extérieures dans notre configuration :

$$\delta = D \frac{n_v}{\rho_0 V_{e0}} \approx 16,4 \text{ mm} \quad (\text{IV.3})$$

Au cours de ce premier régime, les compresses KE 1-1 et CE 1-12 perdent respectivement 30 % et 40 % de leurs volumes initiaux. Nous avons vu précédemment que cette variation de volume est équivalente au volume d'eau évaporée. Ainsi, les pores de la compresse restent toujours parfaitement saturés à la fin de ce régime qui se termine lorsque la compresse atteint sa contraction maximale. A ce stade, les particules de kaolin ou les fibres de cellulose ne sont plus à même de se réorganiser sous l'effet des contraintes compressives engendrées par l'évaporation de l'eau [1]. Les compresses peuvent dorénavant être considérées comme des matériaux poreux indéformables.

➤ Désaturation homogène de la compresse :

A la fin du premier régime, l'évaporation de l'eau n'est plus compensée par la contraction de la compresse. L'air commence donc à s'infiltrer dans les pores de la compresse et des ménisques air/eau s'y forment. Les forces de rééquilibrages capillaires ainsi développées à l'intérieur du réseau poreux de la compresse permettent alors de créer un écoulement d'eau depuis le fond de la compresse vers sa surface libre (voir la section I.5.a.iv). En négligeant les forces gravitationnelles, la vitesse maximale de l'écoulement induit par ces effets capillaires peut s'écrire d'après l'équation (I.28) :

$$V_{cap} = \frac{2k\sigma}{\mu r_p H_0} \quad (\text{IV.4})$$

où r_p est le rayon des pores ($r_p(KE\ 1-1) \approx 0,5\ \mu m$ et $r_p(CE\ 1-12) = 30\ \mu m$), μ la viscosité dynamique de l'eau et k est la perméabilité de la compresse qui peut être estimée à partir de l'équation (I.15) tel que :

$$k = F(\omega) G(\Phi) r_p^2 \quad (IV.5)$$

où G est une fonction qui décrit la diminution de la perméabilité de la compresse en fonction de sa saturation en eau Φ et F est une fonction qui décrit son réseau poreux et qui dépend de la porosité des compresses ($\omega \approx 52\ %$ pour KE 1-1 et $\omega \approx 90\ %$ pour CE 1-12, voir la section II.2.b.ii).

En utilisant les formules empiriques proposées pour un empilement de billes sphérique ($F(\omega) = \frac{\omega^3}{45(1-\omega)^2}$ et $G(\Phi) = \frac{(\Phi-\Phi_c)^3}{(1-\Phi_c)^3}$ où $\Phi_c \approx 10\%$ est la saturation critique, voir la section I.3.c), nous pouvons alors obtenir une estimation grossière de la vitesse maximale de l'écoulement capillaire induit par le séchage de nos compresses.

Au début de ce deuxième régime, les compresses ne peuvent plus se contracter et ses pores sont parfaitement saturées en eau : on a $\Phi = 1$ et donc $G(\Phi = 1) = 1$.

Dans le cas d'une compresse KE 1-1 : $F(\omega = 52\ %) \approx 1,42.10^{-2}$, et $H_0 = 2,7\ cm$ (épaisseur de la compresse après la contraction axiale du premier régime). Nous obtenons ainsi :

$$V_{cap-KE}(\Phi = 1) \approx 3,7.10^{-5}\ m.s^{-1} \gg V_{e0} \approx 3,8.10^{-8}\ m.s^{-1}$$

Dans le cas de la compresse CE 1-12 : $F(\omega = 90\%) \approx 1,62$, et $H_0 = 2,4\ cm$. Nous obtenons ainsi :

$$V_{cap-CE}(\Phi = 1) \approx 2,9.10^{-1}\ m.s^{-1} \gg V_{e0} \approx 3,8.10^{-8}\ m.s^{-1}$$

Au début du deuxième régime, l'écoulement moyen de l'eau induit par les forces de rééquilibrage capillaire est donc beaucoup plus rapide que la vitesse d'évaporation de l'eau au niveau de la surface libre fixée par les conditions extérieures ($\Phi * V_{cap} \gg V_{e0}$). Ainsi, l'eau évaporée à la surface est compensée en permanence par un écoulement d'eau depuis l'intérieur de la compresse vers sa surface libre (voir la section I.5.b). La désaturation du milieu se fait par conséquent de manière homogène (distribution d'eau uniforme sur toute la hauteur de la compresse) et l'évaporation de l'eau a toujours lieu au niveau de la surface libre de la compresse. La vitesse de séchage est donc constante durant ce deuxième régime comme nous pouvons le constater sur la Figure 102 qui présente la courbe de séchage des compresse KE 1-1 et CE 1-1 à partir du début de la désaturation des compresses. De plus, cette vitesse est identique à celle du premier régime ($V_{sc} \approx 0,9\ cm^3.h^{-1}$). Ce résultat peut s'expliquer par la taille des pores des compresses ($\sim 0,5\ \mu m$ pour KE 1-1 et $\sim 30\ \mu m$ pour CE 1-12) qui est largement plus petite que l'épaisseur de diffusion δ ($16,4\ mm$). Dans ces conditions, même si la surface libre de la compresse n'est pas entièrement mouillée par l'eau (désaturation de la compresse lors du deuxième régime), l'espacement entre les points d'eau au niveau de cette surface est très petit devant δ . Par conséquent, la vitesse de séchage dépend très peu de la

fraction de la surface mouillée [4][5]. Elle est donc uniquement contrôlée par les conditions extérieures qui sont similaires pour les deux expériences.

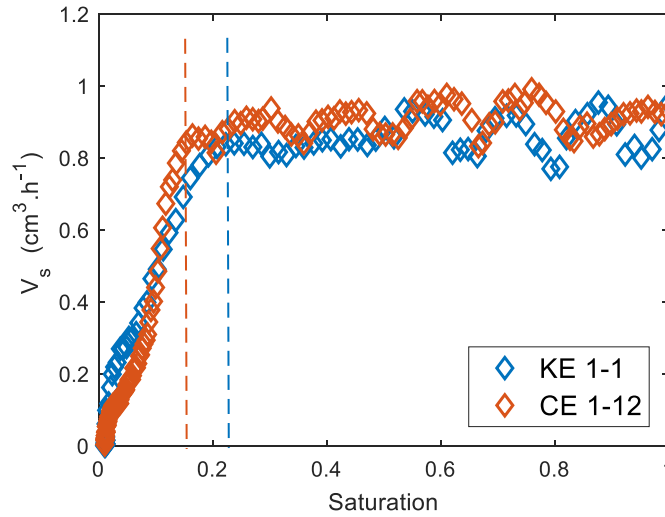


Figure 102 : Evolution de la vitesse de séchage des compresses en fonction de leur saturation en eau. Les lignes en tirets permettent de distinguer la transition entre le deuxième (vitesse de séchage constante) et le troisième régime (chute de la vitesse de séchage) pour les deux compresses KE 1-1 et CE 1-12. Le premier régime correspondant à la contraction axiale des compresses n'est pas présenté dans cette figure.

Ce deuxième régime se termine lorsque saturation en eau de la compresse atteint une saturation critique ($\Phi_{c-KE} \approx 23\%$ et $\Phi_{c-CE} \approx 15\%$).

➤ Progression du front sec apparent :

Le troisième régime est marqué par une diminution considérable de la vitesse du séchage ainsi que la progression d'une zone sèche à l'intérieur de la compresse à partir de leur surface libre. En effet, les forces de rééquilibrage capillaire responsables de l'ascension de l'eau jusqu'à la surface supérieure sont devenues trop faibles à cause de la faible saturation de la compresse.

Vérifions cela dans le cas de la compresse KE 1-1 par exemple. Le troisième régime a lieu à partir de la saturation critique $\Phi_{c-KE} = 23\%$ (Figure 102). La diminution de la perméabilité de la compresse associée à cette valeur de saturation correspond à $G(0,23) \approx 3,01.10^{-3}$. Ainsi la vitesse de l'écoulement capillaire correspondant peut-être estimée :

$$V_{cap}(\Phi_{c-KE} = 0,23) \approx 1,1.10^{-7} m.s^{-1}$$

Nous sommes dans le cas où $\Phi_{c-KE} * V_{cap}(\Phi_{c-KE} = 0,23) \approx 2,53.10^{-8} m.s^{-1}$ devient du même ordre de grandeur que la vitesse d'évaporation de l'eau à la surface libre fixée par les conditions extérieures ($V_{e0} = 3,8.10^{-8} m.s^{-1}$). La condition ($\Phi * V_{cap} \gg V_e$) n'est donc plus valide et les rééquilibrages capillaires ne sont plus suffisants pour compenser l'évaporation de l'eau à la surface libre (voir I.5.b). Par conséquent, l'évaporation de l'eau a dorénavant lieu au niveau d'un front qui progresse depuis la surface libre vers l'intérieur de la compresse,

engendrant ainsi l'apparition d'un front sec apparent sur les derniers profils du séchage (Figure 93 et Figure 97).

La vitesse de séchage de la compresse est maintenant contrôlée par l'évaporation de l'eau au niveau du front d'évaporation et sa diffusion depuis ce front jusqu'à la surface libre (V_e^*). La vitesse de séchage V_s peut s'exprimer à partir de l'équation (I.29) :

$$V_s = V_e^*(h_{fs}) = D^* \frac{n_v}{\rho_0(h_{fs} + \delta^*)} \quad (IV.6)$$

où ρ_0 est la masse volumique d'eau, h_{fs} est la distance entre le front d'évaporation et la surface libre, n_v est la densité de vapeur d'eau maximum qui peut être contenue dans l'air en fonction de sa température ($23,4 \text{ g.m}^{-3}$ à 25°C), D^* et δ^* sont respectivement le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la compresse et l'épaisseur de la couche limite dans cette configuration tel que $D^* = fD$ et $\delta^* = f\delta$ où f est un facteur qui dépend de la porosité (ω) et la tortuosité (τ) du milieu ($f(\omega, \tau) < 1$).

En utilisant l'équation (IV.3) et en écrivant $\delta^* = \frac{D^*}{D_0}\delta$, l'équation (IV.6) peut s'écrire après réajustement :

$$\frac{V_{e0}}{V_s} - 1 = \left(\frac{\rho_0}{n_v D^*} \right) h_{fs} V_{e0} \quad (IV.7)$$

Dans le cadre de nos expériences de séchage, l'épaisseur de la zone sèche apparente (h_{fs}) est mesurée grâce au suivi de la position du front d'eau dans les compresses (profils SPI) et la vitesse de séchage correspondante (V_s) est calculée grâce à la variation du volume d'eau dans la compresse. La Figure 103 présente l'évolution de $(\frac{V_{e0}}{V_s} - 1)$ en fonction de $h_{fs} V_{e0}$ pour les deux compresses étudiées :

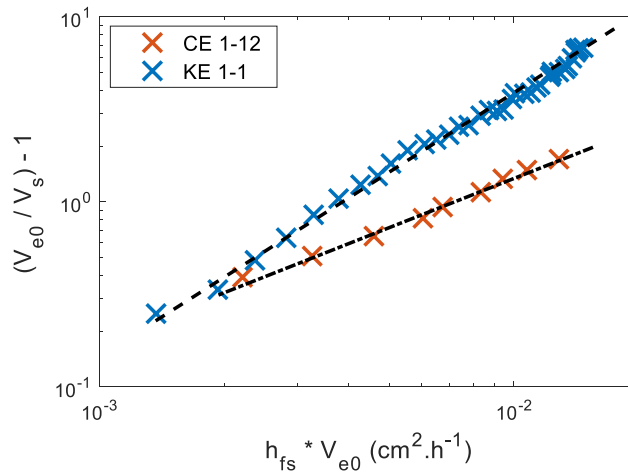


Figure 103 : Evolution de $(\frac{V_{e0}}{V_s} - 1)$ en fonction $h_{fs} V_{e0}$ pour les compresses CE 1-12 et KE 1-1. Les droites en tirets (pente égale à 500 h.cm^{-2} pour KE 1-1 et 125 h.cm^{-2} pour CE 1-1) permettent d'illustrer la variation linéaire des données expérimentales.

La Figure 103 montre que la variation de $(\frac{V_{e0}}{V_s} - 1)$ est bien linéaire en fonction de $h_{fs}V_{e0}$. Les données expérimentales sont donc bien en accord avec le modèle proposé et la vitesse de séchage est effectivement contrôlée par la diffusion de la vapeur d'eau depuis le front d'évaporation vers la surface libre (h_{fs} étant la distance à parcourir). De plus, les valeurs des pentes permettent d'estimer le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la structure poreuse de chaque compresse. Ainsi, le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau est estimé à $D_{KE}^* \approx 2,4.10^{-6} m^2.s^{-1}$ dans la compresse KE 1-1 et $D_{CE}^* \approx 9,5.10^{-6} m^2.s^{-1}$ dans la compresse CE 1-12. Nous pouvons déjà constater que ces valeurs sont inférieures au coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ($D = 2,7.10^{-5} m^2.s^{-1}$ à 25°C). En effet, la diffusion à travers la structure poreuse des compresses est naturellement plus lente que dans l'air ($D^* = fD$ avec $(f(\omega, \tau) < 1)$). De plus, la valeur obtenue pour la compresse CE 1-12 est en accord avec les essais réalisés par L. Nilsson et al. [6] qui ont mesuré le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans différentes catégories de papier et ont trouvé des valeurs entre $10^{-8} m^2.s^{-1}$ et $10^{-6} m^2.s^{-1}$. Enfin, la valeur obtenue pour la compresse KE 1-1 est également en bon accord avec les coefficients de diffusion mesurés par M. Kutilek et al. [7] dans différentes compositions de sols et en particulier des sols à base de kaolin à différents teneurs en eau ($\propto 10^{-6} m^2.s^{-1}$).

IV.3 Séchage des systèmes compresse/substrat

Après avoir étudié le séchage des compresses seules, le séchage de systèmes composés d'une compresse appliquée sur la surface d'un substrat initialement saturé en eau est présenté dans cette partie. En d'autres termes, nous allons étudier la deuxième phase du procédé de décontamination utilisant une compresse (séchage des systèmes compresse/substrat) en supposant que la première phase (imbibition du substrat à partir de la compresse) a permis de saturer complètement le substrat. Le substrat modèle utilisé est un EBV 65 μm ($H_s = 2,1 cm$). Dans un premier temps, l'empilement de billes de verre est saturé en eau déminéralisée (saturation sous vide pour éliminer les bulles d'air susceptibles de rester figées dans les pores du substrat), puis, la compresse humide est appliquée à la surface du substrat. L'intérêt sera porté sur deux différents systèmes :

- Une compresse KE 1-1 appliquée sur l'EBV 65 μm initialement saturé en eau.
- Une compresse CE 1-12 appliquée sur l'EBV 65 μm initialement saturé en eau.

On fait remarquer ici que la distribution de tailles des pores est différente dans ces deux systèmes. La compresse KE 1-1 possède des pores de taille inférieure ($\sim 0,5 \mu m$) aux pores du substrat ($\sim 10 \mu m$), contrairement à la compresse CE 1-12 qui possèdent des pores de plus grande taille ($\sim 30 \mu m$, voir la section II.2.b.ii). Chaque système sera dans un premier temps étudié individuellement puis les résultats obtenus seront comparés et discutés pour conclure quant à l'influence de la différence de la taille des pores sur les transferts hydriques au sein de ces systèmes complexes lors du séchage.

IV.3.a Compresse KE 1-1 / EBV 65 μm

La compresse KE 1-1 fraîchement préparée est appliquée sur la surface du substrat préalablement saturé en eau jusqu'à former une couche d'épaisseur 1,7 cm (Figure 104). Le système est ensuite inséré dans le spectromètre, le flux d'air sec est soufflé sur la surface supérieure de la compresse (IV.1) et le suivi du séchage par IRM est lancé.

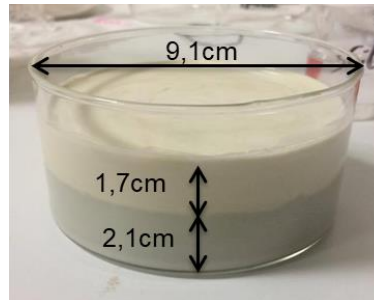


Figure 104 : Système KE 1-1 / EBV 65 μm avant séchage.

La première séquence IRM utilisée est la séquence d'imagerie 2D (II.3.d.i) qui permet d'avoir un suivi qualitatif de la distribution de l'eau à l'intérieur du système tout au long de son séchage. Les résultats sont présentés Figure 105.

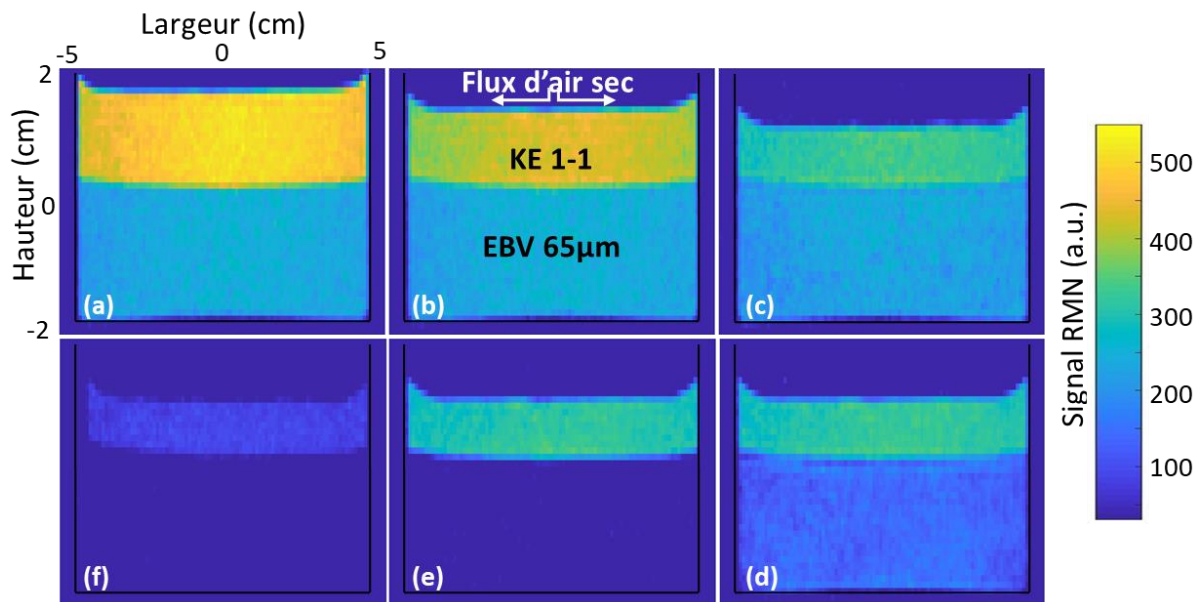


Figure 105 : Images 2D du séchage du système KE 1-1 / EBV 65 μm . (a) 2 h - (b) 16 h - (c) 32 h - (d) 52 h - (e) 73 h - (f) 100 h. L'intensité du signal RMN est une fonction croissante (mais non linéaire) de la saturation en eau (la couleur jaune indique une forte saturation en eau contrairement à la couleur bleue foncée qui indique l'absence d'eau).

Trois principaux régimes sont observés :

(a)→(c) : Une diminution importante de l'épaisseur de la compresse qui passe de 1,7 cm à 1,2 cm, soit un volume contracté de 32 cm^3 (la section de l'échantillon est de 65 cm^2). Cette contraction axiale est similaire à celle observée lors du séchage d'une compresse seule (IV.2.a).

En effet, la compresse est un matériau poreux déformable et ce sont donc les particules de kaolin qui se réorganisent sous l'effet des contraintes compressives engendrées par l'évaporation de l'eau au niveau de la surface libre. A noter que, pendant tout ce premier régime, la saturation en eau du substrat reste constante (intensité du signal RMN constante) : le substrat ne sèche pas.

(c)→(e) : Une fois que la contraction maximale de la compresse est atteinte (c), un second régime débute. L'empilement de billes de verre se désature de manière homogène (diminution homogène de l'intensité du signal RMN dans le substrat) alors que la saturation en eau de la compresse reste constante (intensité du signal RMN constante dans la compresse). A la fin de ce régime (e), l'empilement de billes atteint une faible valeur de saturation (non détectable par la séquence d'imagerie 2D) alors que la compresse appliquée sur le dessus, en contact direct avec le flux d'air sec, est toujours saturée en eau.

(e)→(f) : Finalement, la compresse se désature à son tour de manière homogène jusqu'à atteindre des faibles valeurs de saturation (non détectable par la séquence d'imagerie 2D).

La séquence d'imagerie 2D a permis de décrire qualitativement les régimes observés pendant le séchage. De plus, ces images ont montré que la distribution d'eau à l'intérieur du système est homogène au niveau radial. On peut ainsi considérer le séchage comme étant un processus mono directionnel (selon l'axe z). De cette manière, la séquence SPI (voir section II.3.d.ii) peut être utilisée pour obtenir la distribution axiale de l'eau à l'intérieur du système (en fonction de la position z). Les profils mesurés tout au long du séchage sont présentés Figure 106.

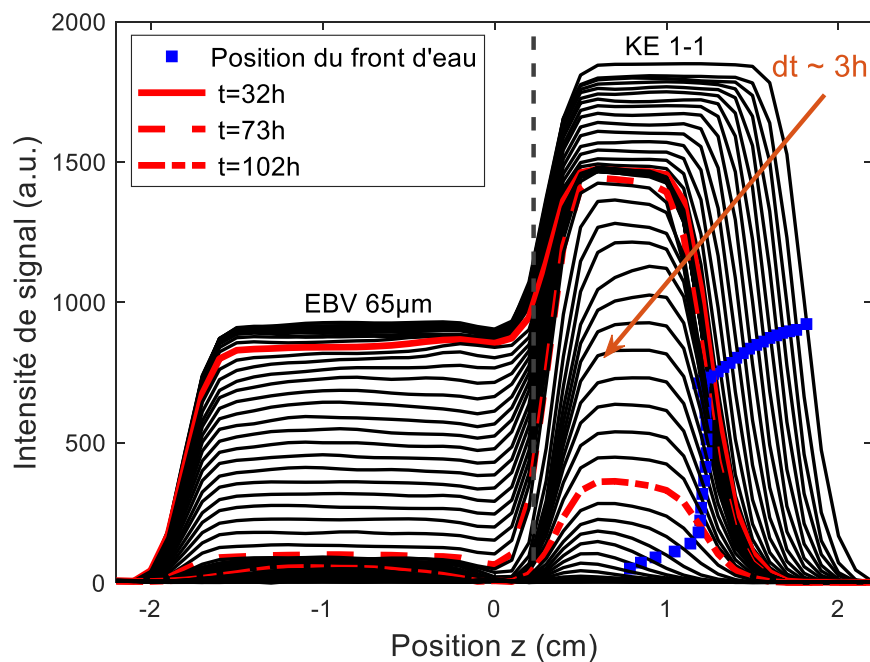


Figure 106 : Profils RMN mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage du système KE 1-1 / EBV 65µm. L'intervalle entre deux profils est d'environ 3 h. Les points bleus permettent de suivre la position du front d'eau dans la compresse. L'interface entre la compresse KE 1-1 et l'EBV 65 µm est marquée par la ligne discontinue (en gris foncé).

Les profils, présentés Figure 106, confirment bien les trois régimes observés sur les images 2D. Tout d'abord (premier régime), l'évaporation de l'eau de la compresse engendre une contraction axiale de la compresse (déplacement de la position du front d'eau présentée en bleu). Ensuite (second régime), lorsque la contraction maximale est atteinte ($t = 32 \text{ h}$), c'est le substrat qui commence à se désaturer de manière homogène. En effet, le signal RMN diminue progressivement dans le substrat tout en restant homogène sur toute la hauteur du substrat. En revanche, l'intensité du signal ne varie plus dans la compresse, ce qui signifie que la compresse ne sèche pas pendant ce deuxième régime. Enfin (troisième régime), lorsque la saturation du substrat devient très faible ($t = 73 \text{ h}$), la compresse se désature à son tour de manière homogène jusqu'à $t = 102 \text{ h}$.

A partir de cet instant, un nouveau et quatrième régime est observé grâce à la séquence SPI, cette dernière permettant de suivre la distribution d'eau dans le système même pour des très faibles saturations (contrairement à la séquence d'imagerie 2D). Durant ce dernier régime, la désaturation de la compresse ne se fait plus de manière homogène. Une zone sèche commence à progresser depuis la surface de la compresse (en contact direct avec le flux d'air sec) vers l'intérieur de la compresse. La progression de ce front sec apparent est marquée par le déplacement axial de la position du front d'eau.

Pour compléter les efforts de compréhension réalisés, les évolutions des volumes d'eau dans le système entier, dans la compresse et dans le substrat au cours du temps sont tracées Figure 107. Cette séparation a été réalisée en intégrant chacun des profils sur la hauteur du substrat d'un côté (évolution du volume d'eau dans le substrat) et sur la hauteur de la compresse de l'autre (évolution du volume d'eau dans le substrat).

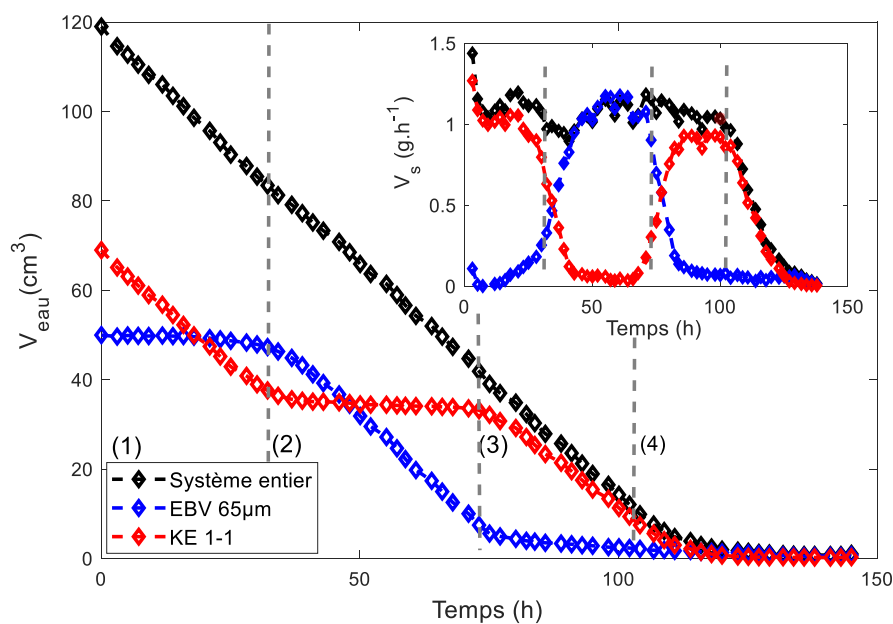


Figure 107 : Evolution des volumes d'eau dans le système entier, dans la compresse KE 1-1 et dans le substrat en fonction du temps. En insert : Evolution des vitesses de séchage du système entier, de la compresse et du substrat en fonction du temps. Les différents régimes de séchage sont séparés par les lignes discontinues (en gris).

On remarque que, malgré les différents régimes identifiés lors du séchage, l'évolution du volume d'eau dans le système entier (courbe noire) présente un comportement similaire au séchage d'une compresse KE 1-1 seule. A savoir, une première phase de séchage à vitesse constante ($V_{sc} \approx 1 \text{ g.h}^{-1}$) qui permet dans un premier temps d'évaporer environ 92 % de l'eau présente dans le système. Pendant cette phase, l'évaporation de l'eau se fait principalement au niveau de la surface libre (surface supérieure de la compresse en contact avec le flux d'air sec) grâce aux forces de rééquilibrages capillaires. Ensuite, une deuxième phase apparaît (à partir de 102 h), marquée par une diminution importante de la vitesse de séchage et déclenchée par l'apparition d'un front sec apparent qui progresse à l'intérieur de la compresse (à partir de $t = 102 \text{ h}$, Figure 106). A ce stade, les forces de rééquilibrages capillaires ne sont plus capables de faire remonter l'eau jusqu'à la surface libre dû aux faibles valeurs de saturation en eau. L'évaporation de l'eau se fait donc de plus en plus à l'intérieur du système et le séchage est ralenti par la diffusion de la vapeur d'eau depuis le front d'évaporation (à l'intérieur du système) vers la surface libre (IV.2.c).

En revanche, les évolutions distinctes des volumes d'eau dans la compresse et dans le substrat (Figure 107) permettent de bien identifier les différents régimes observés auparavant :

(1) Le premier régime représente le séchage de la compresse et est accompagné par une importante contraction axiale due aux contraintes compressives engendrés par la formation de ménisques air/eau au niveau de la surface supérieure de la compresse. Ainsi, la vitesse de séchage est constante ($V_{sc} \approx 1 \text{ g.h}^{-1}$) et est fixée par les conditions extérieures. Le volume d'eau dans la compresse passe de 69 cm^3 ($t = 0 \text{ h}$) à $37,4 \text{ cm}^3$ ($t = 32 \text{ h}$), soit une évaporation de $31,6 \text{ cm}^3$ d'eau. Cette variation correspond à la variation du volume de la compresse suite à sa contraction ($\sim 32 \text{ cm}^3$). Ainsi, la compresse reste parfaitement saturée en eau à la fin de ce régime qui se termine lorsqu'elle atteint sa contraction maximale (concentration massique en kaolin $\sim 65 \%$ à $t = 32 \text{ h}$). D'autre part, l'empilement de billes de verre ne sèche pas durant ce régime (le volume d'eau dans le substrat reste constant $\sim 48 \text{ cm}^3$).

(2) Le deuxième régime est marqué par la désaturation homogène du substrat. En effet, suite à l'incapacité de la compresse à se contracter davantage pour compenser le volume d'eau évaporé, l'air commence à s'infiltrer au sein du système et des ménisques air/eau se forment à l'intérieur des pores. L'eau étant la phase mouillant le solide et l'air la phase non mouillante, il est plus favorable pour le milieu poreux que l'air occupe d'abord les pores les plus grands. Ainsi, l'air envahit dans un premier temps les gros pores du système où la pression capillaire P_c est la plus faible. Les gros pores auront donc tendance à se vider dans les plus petits pores, créant ainsi des écoulements d'eau dans le système (phénomène de rééquilibrage capillaire). Par conséquent, c'est le milieu possédant les pores de taille plus importante, en l'occurrence le substrat ($r_{p-EBV} \approx 10 \mu\text{m} > r_{p-KE} \approx 0,5 \mu\text{m}$), qui se désature en premier. L'air s'infiltré donc dans le système via la compresse (surface libre) puis atteint le substrat. On crée de cette manière un écoulement d'eau depuis le substrat vers la compresse. Le volume d'eau dans le substrat passe alors de 48 cm^3 (substrat parfaitement saturé) à environ 7 cm^3 (soit une saturation du

substrat d'environ 15%). De plus, la vitesse de séchage du système (courbe noire en insert de la Figure 107) reste constante durant ce deuxième régime ($V_{sc} \approx 1 \text{ g.h}^{-1}$). L'évaporation de l'eau se fait donc toujours principalement au niveau de la surface libre (haut de la compresse). D'un autre côté, nous observons que le volume d'eau dans la compresse reste pratiquement constant durant ce régime. Ainsi, l'évaporation de l'eau au niveau de la surface supérieure de la compresse est en permanence compensée par le pompage de l'eau du substrat (plus grands pores) grâce aux écoulements engendrés par les forces de rééquilibrage capillaire (jusqu'à $t = 73 \text{ h}$).

(3) Le troisième régime débute par la désaturation homogène de la compresse. En effet, suite au second régime, la saturation du substrat devient très faible ($\sim 15\%$) et son séchage est significativement ralenti (seulement 6 cm^3 d'eau évaporée par la suite en 30 h). A ce stade, c'est dorénavant la compresse qui se désature, toujours à une vitesse constante ($\sim 0,9 \text{ g.h}^{-1}$) et de manière homogène. Le volume de l'eau dans la pâte passe de $33,1 \text{ cm}^3$ ($\Phi_{KE} = 100 \%$ à $t = 73 \text{ h}$) à $8,1 \text{ cm}^3$ ($\Phi_{KE} = 24 \%$ à $t = 102 \text{ h}$). On note également que la vitesse constante du séchage du système entier est identique aux deux premiers régimes ($V_{sc} \approx 1 \text{ g.h}^{-1}$). Ainsi, l'évaporation de l'eau se fait toujours au niveau de la surface libre alimentée en permanence par l'eau de la compresse grâce aux forces de rééquilibrages capillaires.

(4) Le quatrième régime est marqué par la décroissance de la vitesse du séchage du système entier (à partir de $t = 102 \text{ h}$). On atteint une faible saturation au sein de la compresse et, par conséquent, les forces de rééquilibrage capillaire ne sont plus capables d'assurer l'ascension de l'eau jusqu'à la surface supérieure. L'évaporation s'effectue alors de plus en plus en profondeur du système et la vitesse de séchage diminue fortement. On remarque ici que la progression du front sec débute à la même valeur de saturation en eau ($\Phi_{KE} = 24\%$) que lors de l'étude du séchage de la compresse KE 1-1 seule.

IV.3.b Compresse CE 1-12 / EBV 65 μm

La compresse à base de cellulose CE 1-12 est fraîchement préparée et appliquée à la surface de substrat initialement saturé en eau. Une couche de compresse d'une épaisseur de $2,3 \text{ cm}$ a été utilisée lors de cette expérience. Le système est ensuite inséré à l'intérieur du spectromètre, le flux d'air sec est soufflé sur la surface supérieure de la compresse et le suivi de séchage est lancé.

Comme pour le système KE 1-1 / EBV 65 μm , la première séquence utilisée est la séquence d'imagerie 2D car elle permet de suivre qualitativement la distribution de l'eau durant le séchage (Figure 108).

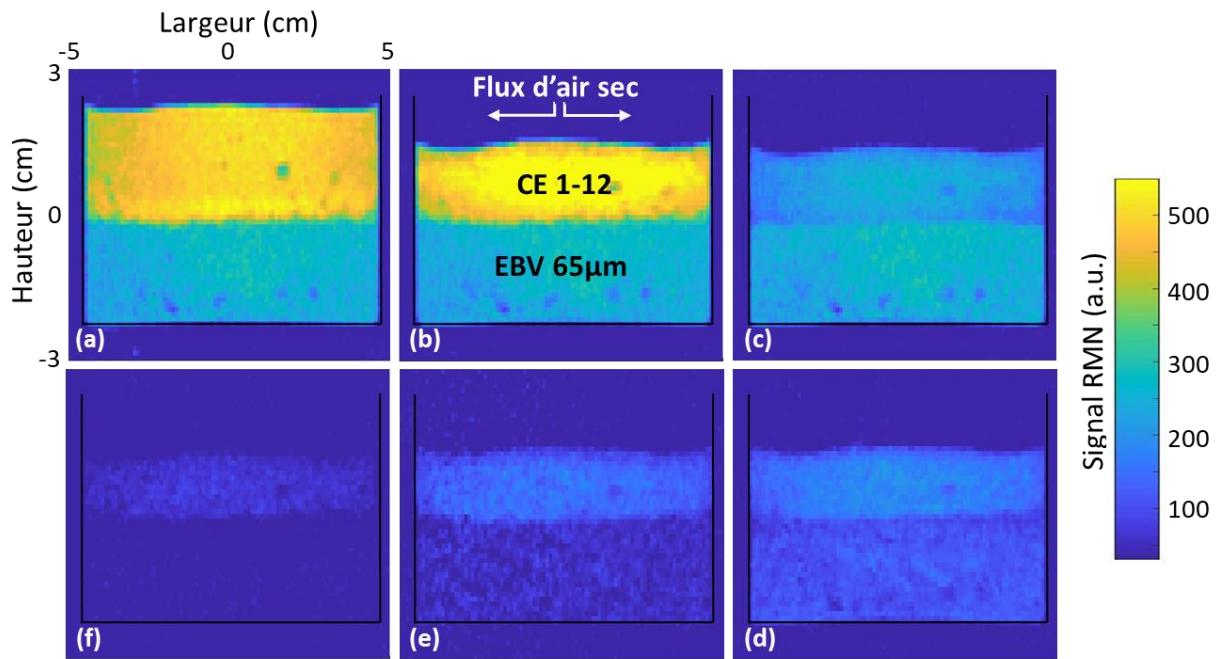


Figure 108 : Images 2D du séchage du système CE 1-12 / EBV 65 μm . (a) 3 h - (b) 50 h - (c) 101 h - (d) 120 h - (e) 146 h - (f) 160 h. L'intensité du signal RMN est une fonction croissante (mais non linéaire) de la saturation en eau (la couleur jaune indique une forte saturation en eau contrairement à la couleur bleue foncé qui indique l'absence d'eau).

Les images 2D présentées Figure 108 ont permis d'identifier trois principaux régimes :

(a)→(b) : Comme pour le système KE 1-1 / EBV 65 μm , la compresse se contracte axialement dans un premier temps et son épaisseur passe de 2,3 cm à 1,4 cm (à $t = 50$ h), soit un volume contracté d'environ 59 cm^3 . Cette contraction axiale est similaire à celle observée lors du séchage de la compresse CE 1-12 seule (la compresse perd environ 40% de son volume initial). La compresse CE 1-12 est un matériau poreux déformable et ce régime s'arrête lorsque les fibres cellulose ne peuvent plus se réarranger pour compenser l'eau évaporée. La compresse atteint alors sa contraction maximale (Figure 108-b). Pendant tout ce premier régime, la saturation en eau du substrat reste constante (intensité du signal RMN constante dans le substrat) : le substrat ne sèche pas.

(b)→(c) : Contrairement au système KE 1-1 / EBV 65 μm , c'est la compresse qui commence à se désaturer suite à l'arrêt de sa contraction. En revanche, le signal RMN dans le substrat ne varie toujours pas. Le substrat ne sèche pas et les pores de l'empilement restent parfaitement saturés en eau à la fin de ce régime ($t = 101$ h).

(c)→(e) : La compresse et le substrat se désaturent simultanément et de manière homogène (à partir de $t = 101$ h. On peut noter cependant que le substrat semble se désaturer plus rapidement que la compresse donnant lieu finalement à un substrat sec et une compresse comprenant toujours un peu d'eau (f).

Les images 2D montrent aussi que la distribution radiale de l'eau est uniforme au sein du système tout au long du séchage (pas de variation de l'intensité du signal selon la largeur). La

séquence SPI (chapitre 2) peut donc être utilisée pour obtenir la distribution axiale de l'eau. Nous obtenons alors le signal RMN moyenné au niveau radial pour chaque position z et ce pendant toute la durée du séchage (Figure 109).

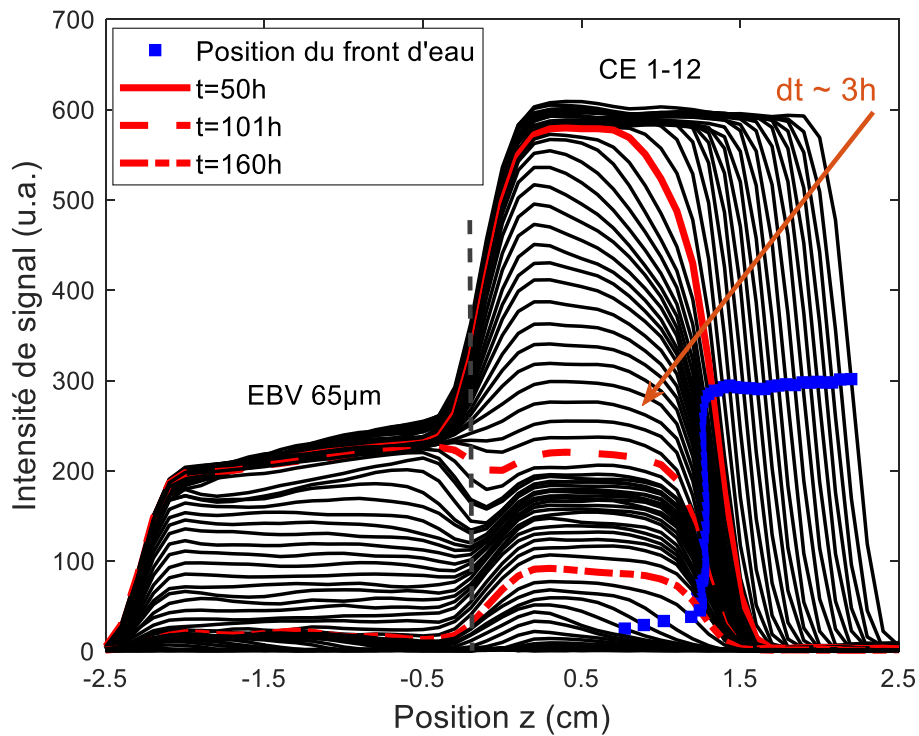


Figure 109 : Profils RMN mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage du système CE 1-1 / EBV 65μm. L'intervalle entre deux profils est d'environ 3h. Les points bleus permettent de suivre la position du front d'eau dans la compresse. L'interface entre la compresse KE 1-1 et l'EBV 65 μm est marquée par la ligne discontinue (en gris foncé).

Les différents profils présentés Figure 109 confirment les observations réalisées sur les images 2D. Tout d'abord, il y a un déplacement de la position du front d'eau (en bleu), synonyme d'une contraction axiale de la compresse pour compenser l'eau évaporée. En parallèle, les profils de saturation en eau au niveau du substrat sont pratiquement constants durant toute cette phase et le substrat reste saturé à la fin du premier régime ($t = 50 h$). Ensuite, à partir de $t = 50 h$, la compresse ne peut plus se contracter et commence à se désaturer. A noter que, comme dans le cas du séchage d'une compresse CE 1-12 seule, des gradients de saturation se développent au sein de la compresse au début de ce régime avant de disparaître donnant lieu à une désaturation homogène de la compresse jusqu'à ($t = 101 h$). Le substrat reste quant à lui toujours saturé (les profils de saturation en eau ne varient pas au niveau du substrat). Finalement, la désaturation commune du substrat et de la compresse a lieu à partir de $t = 160 h$ (diminution commune de l'intensité des profils. On observe clairement sur ces profils que la désaturation du substrat se fait à une vitesse plus rapide que la désaturation de la compresse.

La séquence SPI étant beaucoup plus sensible à la présence de l'eau que la séquence d'imagerie 2D, les profils mesurés permettent de suivre le séchage du système même pour des

faibles valeurs de saturation en eau. Cela nous a ainsi permis d'observer un quatrième régime marqué par le développement de gradients de saturation dans la compresse CE 1-12 en fin de séchage et notamment l'apparition d'un front sec (déplacement de la position du front d'eau à partir de l'instant $t = 160 \text{ h}$). Ce front sec est engendré par l'incapacité des forces capillaires à remonter l'eau jusqu'à la surface libre de la compresse (faible saturation), l'évaporation d'eau se fait donc de plus en plus à l'intérieur de la compresse.

Les évolutions des volumes d'eau dans le système entier, dans la compresse et dans le substrat sont tracées séparément Figure 110.

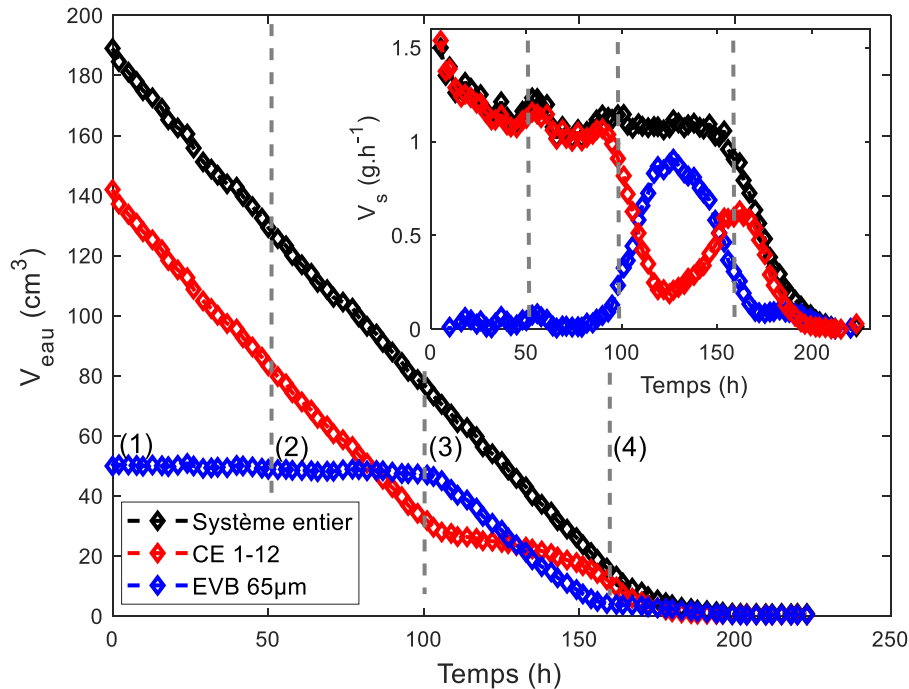


Figure 110 : Evolution des volumes d'eau dans le système entier, dans la compresse CE 1-12 et dans le substrat en fonction du temps. En insert : Evolution des vitesses de séchage du système entier, de la compresse et du substrat en fonction du temps. Les différents régimes de séchage sont séparés par les lignes discontinues (en gris).

La variation du volume d'eau dans le système entier présente un comportement classique en deux phases. A savoir, une première phase de séchage à vitesse constante ($V_{sc} \approx 1 \text{ g.h}^{-1}$) qui permet d'évaporer environ 91 % de l'eau initialement présente dans le système. Puis, une deuxième phase marquée par une diminution importante de la vitesse de séchage (à partir de $t = 160 \text{ h}$). En revanche, les courbes d'évolutions du volume d'eau dans la compresse et dans le substrat permettent d'identifier et de confirmer les différents régimes observés lors du séchage de ce système :

(1) Le premier régime est marqué par le séchage de la compresse qui se contracte pour compenser le volume d'eau évaporée. Le volume d'eau dans la compresse passe de 142 cm^3 à $82,5 \text{ cm}^3$, soit une évaporation de $59,5 \text{ cm}^3$, ce qui équivaut aux 59 cm^3 perdus au cours de la contraction de la compresse. Ainsi, comme pour tous les tests présentés dans ce chapitre, la compresse se trouve parfaitement saturée en eau à la fin du premier régime qui se termine

lorsqu'elle atteint sa contraction maximale (concentration massique en cellulose $\sim 12\%$ à $t = 50\text{ h}$). L'empilement de billes de verre quant à lui ne sèche pas durant ce régime. Le volume d'eau est pratiquement constant ($\sim 48\text{ cm}^3$) et les pores du substrat peuvent être considérés comme parfaitement saturés à la fin du premier régime.

(2) Le deuxième régime débute lorsque la compresse commence à se désaturer. Ce comportement est différent du séchage du système KE 1-1 / EBV $65\text{ }\mu\text{m}$ où c'est le substrat se désature en premier lieu. En effet, suite à l'incapacité de la compresse CE 1-12 à se contracter davantage pour compenser le volume d'eau évaporé, l'air commence à s'infiltrer, en particulier dans les grands pores où la pression capillaire P_c est la plus faible. La compresse CE 1-12 possédant des pores plus grand que ceux de l'empilement ($r_{p-EBV} \approx 10\text{ }\mu\text{m} < r_{p-CE} \approx 30\text{ }\mu\text{m}$), c'est cette dernière qui se désature la première. Le volume d'eau dans la compresse passe alors de $82,2\text{ cm}^3$ ($\Phi_{CE} = 100\%$) à $33,1\text{ cm}^3$ ($\Phi_{CE} = 40\%$ à $t = 101\text{ h}$). En parallèle, le volume d'eau dans le substrat reste toujours constant.

(3) Le troisième régime apparaît avec le début de la désaturation homogène du substrat. En effet, la diminution de la saturation en eau de la compresse au cours du deuxième régime engendre un rétrécissement des rayons de courbures des ménisques (interface air/eau) développés à l'intérieur des pores de la compresse. La pression capillaire étant inversement proportionnelle au rayon de courbure des ménisques (voir la section I.3.b), ce phénomène implique une augmentation progressive de cette même pression dans les pores de la compresse tout au long du deuxième régime. Le troisième régime commence alors lorsque la pression capillaire dans les pores de la compresse s'équilibre avec celle dans les pores du substrat (à partir de $t = 101\text{ h}$). Dès lors, les deux milieux se désaturent simultanément tout en assurant une vitesse de séchage constante ($V_{sc} \approx 1\text{ g.h}^{-1}$). L'eau présente dans la compresse s'évapore à la surface libre et la compresse pompe l'eau présente dans le substrat par rééquilibration capillaire. Le séchage est alors toujours gouverné par les conditions extérieures qui fixent la vitesse de séchage du système entier tout au long des trois premiers régimes. Ainsi, le volume d'eau dans le substrat passe de $47,4\text{ cm}^3$ ($\Phi_{EBV} = 100\%$) à $4,2\text{ cm}^3$ ($\Phi_{EBV} = 8\%$ à $t = 159\text{ h}$) alors que le volume d'eau dans la compresse passe de $33,1\text{ cm}^3$ ($\Phi_{CE} = 40\%$) à $12,1\text{ cm}^3$ ($\Phi_{CE} = 15\%$).

(4) Le quatrième régime est finalement marqué par la chute de la vitesse du séchage du système entier (à partir de $t = 160\text{ h}$). Cette diminution de vitesse est due à l'incapacité des forces de rééquilibrage capillaire à assurer l'ascension de l'eau jusqu'à la surface supérieure de la compresse (à cause des faibles valeurs de saturations dans le système). L'évaporation s'effectue alors de plus en plus à l'intérieur du système (déplacement du front d'eau observé sur la Figure 109) et la vitesse de séchage diminue drastiquement car contrôlée par la diffusion de la vapeur d'eau dans le réseau poral du système.

IV.3.c Discussion

Suite à l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, le séchage des systèmes compresse/substrat peut être décrit principalement par trois régimes.

Tout d'abord, l'évaporation de l'eau de la compresse est accompagnée par une contraction axiale de cette dernière permettant de compenser le volume d'eau évaporée. La compresse reste donc parfaitement saturée jusqu'à la fin de ce régime. On remarque de plus que, la contraction des compresses KE 1-1 et CE 1-12 appliquées sur l'empilement de billes de verre sont identiques à celles observées lors du séchage des compresses seules. En effet, les compresses perdent respectivement environ 30 (KE 1-1) et 40 (CE 1-12) % de leur volume initial en se contractant axialement avec ou sans la présence du substrat. Par conséquent, on constate que ce premier régime est uniquement contrôlé par la capacité des compresses à se contracter sous l'effet des contraintes compressives imposées par l'évaporation de l'eau au niveau de leur surface libre. En d'autres termes, la présence de substrat initialement saturé en eau en dessous des compresses n'a pas impact sur leur contraction axiale.

Dans un second temps, l'eau évaporée à la surface libre ne peut plus être compensée par la contraction des compresses, ces dernières ayant atteint leur contraction maximale. Les ménisques formés au niveau de la surface libre se courbent alors de plus en plus engendrant ainsi une augmentation de la pression capillaire dans cette région (inversement proportionnelle aux rayons de courbure des ménisques). Par conséquent, l'invasion des pores par l'air se fait grâce à des rééquilibrages capillaires qui vident brusquement les grands pores du système afin d'alimenter en eau la surface libre et d'équilibrer les courbures des ménisques. Ces réajustements créent alors un écoulement d'eau depuis l'intérieur du système (là où les ménisques sont les moins courbés) vers la surface libre du système, c'est-à-dire la surface supérieure de la compresse. Durant ce deuxième régime, deux comportements dépendants de la distribution de la taille des pores entre compresse et substrat ont pu être observés.

Dans le cas du système KE 1-1 / EBV 65 μm , le substrat possède une taille de pore environ 20 fois plus grande que ceux de la compresse KE 1-1. C'est donc l'empilement de billes de verre qui se désature en premier lieu alors que la compresse appliquée dessus (directement en contact avec le flux d'air sec) ne se désature pas. Puis, lorsque la saturation en eau du substrat est trop faible ($\Phi_{c-EBV} = 15\%$), la compresse KE 1-1 se désature à son tour.

En revanche, dans le cas du système CE 1-12 / EBV 65 μm , la compresse possède des pores de plus grande taille ($\sim 30 \mu\text{m}$) que le substrat. C'est donc la compresse CE 1-12 qui commence à se désaturer en évaporant jusqu'à 60 % de l'eau initialement présente dans son réseau poral. Nous pouvons alors considérer grossièrement que le rayon de courbure des ménisques air/eau dans la compresse rétrécit lui aussi d'environ 60 % par rapport à sa valeur maximale (égale au rayon des pores de la compresse $\sim 30 \mu\text{m}$) et devient donc du même ordre de grandeur que le rayon des pores du substrat ($\sim 10 \mu\text{m}$). Ceci permettrait donc d'expliquer la désaturation simultanée de la compresse CE 1-12 et du substrat due à un équilibre de pression capillaire entre les deux milieux.

Malgré ces deux comportements différents, la vitesse de séchage du système complet reste constante tout au long du deuxième régime et ce, quel que soit le composant du système (compresse et/ou substrat) qui se désature. L'évaporation de l'eau se fait donc principalement au niveau de la surface libre et la désaturation du substrat intervenue lors de ce deuxième régime provient bien d'un transfert d'eau depuis l'empilement vers la compresse grâce aux forces de rééquilibrages capillaires. En d'autres termes, l'évaporation de l'eau au niveau de la surface libre de la compresse engendre un pompage de l'eau du substrat par la compresse. De cette manière, environ 85 % de l'eau initialement présente dans les pores du substrat est transférée à la compresse lors du séchage pour chacun des deux systèmes étudiés.

Le troisième régime commence lorsque la vitesse de séchage du système n'est plus constante. Ce dernier régime a lieu lorsque les compresses atteignent une saturation critique ($\Phi_{CE} = 15\%$ et $\Phi_{KE} = 23\%$) identique à celle observée lors du séchage des compresses seules. Ainsi, une fois de plus, la présence du substrat en dessous de la compresse n'a pas d'impact sur le déclenchement de ce régime dû à l'incapacité des forces de rééquilibrage capillaire à assurer l'ascension de l'eau jusqu'à la surface supérieure de la compresse. L'évaporation se fait donc de plus en plus à l'intérieur du système, engendrant l'apparition d'une zone sèche progressant depuis la surface supérieure de la compresse vers l'intérieur du système. La vitesse de séchage n'est plus dictée par les conditions extérieures mais par la diffusion de la vapeur d'eau à travers le réseau poreux, c'est-à-dire depuis la surface d'évaporation (à l'intérieur du système) vers la surface libre. C'est pourquoi, la vitesse de séchage diminue d'autant plus que le front sec progresse dans la compresse.

Enfin, Il est important de souligner ici que le séchage du substrat présente pratiquement le même comportement quel que soit le système étudié. La Figure 111 présente les courbes de désaturation du substrat (EBV 65 μm) dans les deux configurations.

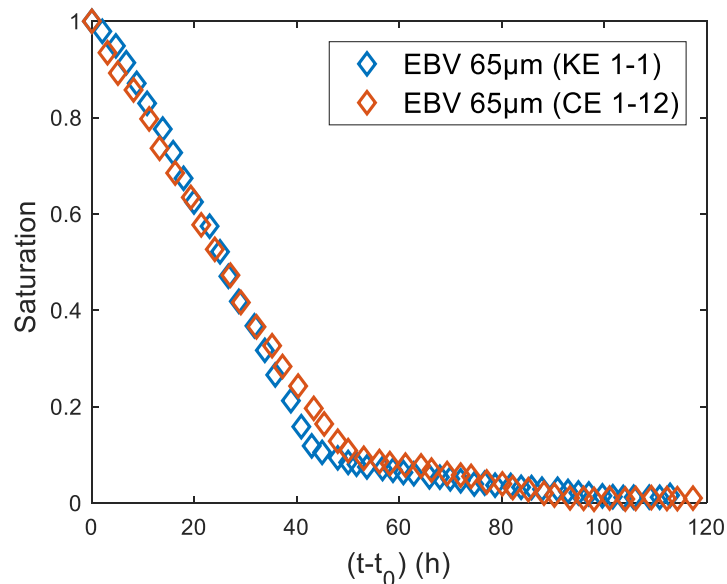


Figure 111 : Evolution de la saturation en eau du substrat EBV 65 μm lors du séchage des deux systèmes KE 1-1/EBV 65 μm et CE 1-12/EBV 65 μm . L'instant t_0 marque le début de la désaturation du substrat ($t_0 = 32$ h pour le système KE 1-1/EBV 65 μm et $t_0 = 101$ h pour le système CE 1-12/EBV 65 μm).

On observe une désaturation du substrat à vitesse constante jusqu'à atteindre une faible saturation similaire pour les deux systèmes ($\Phi_{c-EBV} = 15\%$) puis un ralentissement jusqu'à la fin du séchage. De plus, nous avons constaté curieusement l'apparition d'un front sec apparent qui progresse à l'intérieur du substrat en fin de séchage alors même que les compresses sont encore humides et ce, quel que soit le système étudié. La Figure 112 illustre ce comportement dans le cas du système KE 1-1.

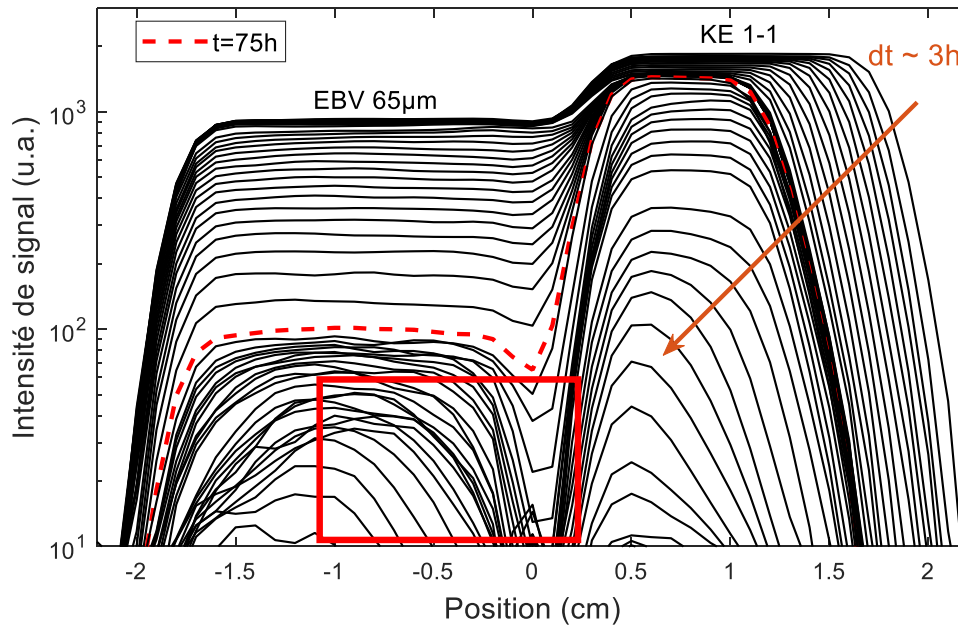


Figure 112 : Profils RMN mesurés par la séquence SPI tout au long du séchage du système KE 1-1 / EBV 65 μm . L'intervalle entre deux profils est d'environ 3 h. Le cadre rouge permet d'illustrer la progression d'un front sec apparent à l'intérieur du substrat à partir du profil en tirets ($t \approx 75\text{ h}$) correspondant à une saturation du substrat d'environ 15 %.

Le développement d'un front sec à l'intérieur du substrat nécessite un mécanisme similaire à celui observé lors du séchage du même substrat en contact direct avec un flux d'air sec (en l'absence de la compresse). En particulier, la FRP est contrôlée par la diffusion de la vapeur d'eau depuis le front d'évaporation vers la surface libre sous l'effet d'un gradient d'humidité relative. Dans le cas présenté ici, un gradient d'humidité relative au niveau de l'interface entre la compresse et le substrat est donc nécessaire pour assurer la diffusion de la vapeur d'eau et le développement d'un front sec à l'intérieur du substrat. Or, si on considère une humidité relative à l'interface de $n_{ri} = 1$ (la compresse est encore humide, voir Figure 112) et une humidité relative au niveau du front d'évaporation à l'intérieur du substrat de $n_r = 1$ (le substrat est encore humide en dessous du front d'évaporation, voir Figure 112), il n'existe pas de gradient d'humidité relative pour expliquer l'apparition et surtout la progression d'un front sec à l'intérieur du substrat tel qu'observée Figure 112. Ces observations sont donc, à ce stade, contradictoires.

Dans le but d'identifier le mécanisme physique qui pourrait contrôler le séchage du substrat lors de ce régime, nous proposons de considérer l'effet Kelvin [8] qui permet de définir

l'humidité relative (n_{ri}) au niveau des ménisques air/eau à l'interface (entre la compresse et le substrat) en fonction de leur rayon de courbure (r exprimé en nm) selon l'équation (IV.8) :

$$n_{ri} = \exp\left(-\frac{\sigma\Omega}{RT}\left(\frac{1}{r}\right)\right) \approx \exp\left(-\frac{0,54}{r}\right) \quad (IV.8)$$

où Ω est le volume molaire de l'eau, σ est la tension de surface, T est la température en Kelvin et R est la constante des gaz parfaits.

Ainsi, si le rayon de courbure des ménisques à l'interface est suffisamment petit (ce qui est le cas notamment lorsque la désaturation du système est bien avancée), l'humidité relative (n_{ri}) au niveau de l'interface peut se trouver être légèrement inférieure à 1. Cet effet Kelvin pourrait ainsi permettre d'expliquer la progression d'un front sec dans le substrat par la diffusion de la vapeur d'eau depuis le front d'évaporation à l'intérieur du substrat (où $n_{rs} = 1$) vers l'interface (où $n_{ri} < 1$, calculée à partir de l'équation (IV.8)). La vitesse de ce mécanisme de diffusion peut alors s'écrire à partir de l'équation (I.26) :

$$V_e^*(h_{fs}) = n_v D^* \frac{\Delta n_r}{\rho_0 h_{fs}} \quad (IV.9)$$

où ρ_0 est la masse volumique d'eau, h_{fs} est la distance entre le front d'évaporation dans le substrat et l'interface, n_v est la densité de vapeur d'eau maximum qui peut être contenue dans l'air en fonction de sa température ($23,4 \text{ g.m}^{-3}$ à 25°C), D^* est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'empilement de billes verre EBV $65 \text{ }\mu\text{m}$ et $\Delta n_r = n_{rs} - n_{ri}$ est la différence d'humidité relative entre le front d'évaporation dans le substrat et l'interface compresse-substrat.

Afin de vérifier la cohérence de ce mécanisme, prenons l'exemple du système KE 1-1/EBV $65 \text{ }\mu\text{m}$ et analysons la vitesse de séchage du substrat au moment de sa chute significative en fin de séchage (environ 5 cm^3 d'eau évaporée lors des 50 dernières heures, soit une vitesse de séchage moyenne de $V_s \sim 4.10^{-9} \text{ m/s}$). En supposant que cette faible vitesse est associée à un front sec apparent progressant dans le substrat sur quelques mm , l'effet Kelvin pourrait être à l'origine de ce comportement si le rayon de courbure des ménisques formés à l'interface substrat-compresse KE 1-1 est de l'ordre de 20 nm (calculé à partir de l'équation (IV.8) en considérant $n_r = 1 - \Delta n_r = 0,97$ où $\Delta n_r = 0,03$ est calculé à partir de l'équation (IV.9) pour $h_{fs} \sim 2 \text{ mm}$). Cette possibilité est tout à fait envisageable compte tenu de la faible saturation du système à ce stade du séchage et de la forme des feuillet d'argile d'une longueur de l'ordre $1 \text{ }\mu\text{m}$ et d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm . L'effet Kelvin pourrait ainsi être à l'origine de la diffusion de la vapeur d'eau depuis le front d'évaporation (dans le substrat) vers l'interface substrat-compresse. Ainsi, ce phénomène permettrait d'expliquer la progression d'un front sec apparent à l'intérieur du substrat alors que la compresse appliquée dessus est encore humide.

IV.4 Synthèse du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la deuxième phase du procédé de décontamination d'un milieu poreux par une compresse, à savoir le séchage d'un système composé d'une compresse appliquée sur la surface supérieure d'un substrat saturé en eau.

Dans une première partie, le séchage convectif des compresses modèles seules (KE 1-1 et CE 1-12) a été étudié. Les expériences réalisées ont permis d'observer les différents régimes du séchage de ces pâtes déformables. Nous avons ainsi montré que l'évaporation de l'eau à la surface libre (en contact avec l'air) engendre, dans un premier temps, une contraction axiale de la compresse qui permet de compenser le volume d'eau évaporée. Les pores de la compresse restent donc parfaitement saturés en eau tout au long de ce régime. Ensuite, lorsque la compresse ne peut plus se contracter sous l'effet des contraintes compressives engendrées par l'évaporation de l'eau à la surface libre, nous retrouvons une dynamique de séchage en deux régimes (CRP et FRP) similaire à un milieu poreux non déformable. Une désaturation homogène à vitesse constante est dans un premier temps assurée grâce au force de rééquilibrages capillaires, qui deviennent alors de plus en plus faibles lorsque la saturation en eau de la compresse diminue. Ainsi, à partir d'une certaine saturation critique ($\Phi_{CE} = 15\%$ et $\Phi_{KE} = 23\%$), la désaturation de la compresse n'est plus homogène (apparition d'une zone sèche) et la vitesse de séchage est fortement ralentit. De plus, nous avons montré, en suivant la progression du front sec apparent, que le séchage de la compresse durant ce dernier régime (FRP) est bien contrôlé par la diffusion de la vapeur d'eau depuis le front d'évaporation (à l'intérieur de la compresse) jusqu'à la surface libre.

Ensuite, le séchage de systèmes complexes composés des compresses modèles (KE 1-1 et CE 1-12) appliquées à la surface d'un substrat modèle (EBV 65 μm) initialement saturé en eau a été étudié. Les différentes séquences d'imagerie ont permis de suivre la distribution de l'eau à l'intérieur de ces systèmes tout au long du séchage. Ainsi, des différents régimes ont pu être observés et la dynamique de séchage de ces systèmes complexes a pu être décrite.

Contrairement à ce qui est connu dans la littérature [9] (voir la section I.5.e), nous avons montré qu'un important transfert d'eau depuis le substrat vers la compresse a lieu durant le séchage du système, et ce même dans le cas où la taille des pores de la compresse est plus grande que celle du substrat (cas du système CE 1-12/EBV 65 μm). Ce phénomène est principalement assuré par le rééquilibrage capillaire ayant lieu à l'intérieur du système au cours du séchage. Nous avons montré que c'est l'évolution des ménisques (lors de la désaturation du système) qui contrôle l'extraction de l'eau du substrat par la compresse et non pas uniquement la distribution de la taille des pores initiale. Ainsi, les deux compresses (KE 1-1 et CE 1-12) ont permis d'extraire environ 85% de l'eau initialement présente dans le substrat (EBV 65 μm). C'est par conséquent cette quantité d'eau qui sera disponible pour transporter les contaminants du substrat vers la compresse au cours d'un procédé de décontamination.

IV.5 Références bibliographiques

- [1] Scherer, G.W. Theory of Drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1) :3–14. (1990).
- [2] Chen, M. Configurations for amorphous cellulose (3 samples). *ETH Research Collection*. (2018).
- [3] Park, S., Venditti, R., Jameel, H., Pawlak, J. Hard to remove water in cellulose fibers characterized by high resolution thermogravimetric analysis - Methods development. *Cellulose*. (2006).
- [4] Suzuki, M., Maeda, S. On the mechanism of drying of granular beds : Mass Transfer from Discontinuous Source. *Journal of chemical engineering of Japan*, 1(1) :26–31, (1968).
- [5] Keita, E. Physique du séchage des sols et des matériaux de construction. *Thèse . Université Paris-Est*. (2014).
- [6] Nilsson, L., Wilhelmsson, B., Stenström, S. The diffusion of water vapour through pulp and paper. *Drying Technology*, 11(6), 1205-1225. (1993).
- [7] Kutilek, M. Analysis of some factors affecting the water vapour diffusion in soils. (1966).
- [8] Thiery, J., Rodts, S., Weitz, D., Coussot, P. Drying regimes in homogeneous porous media from macro- to nanoscale. *Physical Review Fluids*. (2017)
- [9] Pel, L., Sawdy, A., Voronina, V. Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, 59–67, (2010).

Chapitre V : Application à la décontamination du substrat modèle

Sommaire

V.1 Sorption de césium inactif (^{133}Cs) sur les billes de verre	140
V.1.a Protocole expérimental.....	140
V.1.b Résultats et discussions	143
V.1.b.i Cinétique de sorption.....	143
V.1.b.ii Isotherme de sorption.....	145
V.1.c Conclusion	146
V.2 Tests de décontamination : protocoles expérimentaux.....	147
V.2.a Contamination du substrat modèle.....	147
V.2.b Décontamination du substrat modèle.....	148
V.2.c Evaluation de l'efficacité de décontamination	149
V.3 Résultats et discussions.....	150
V.3.a Effet de la formulation de la compresse	150
V.3.b Effet de la concentration en Cs de la solution de contamination	157
V.4 Synthèse du chapitre	158
V.5 Références bibliographiques.....	159

Dans les deux chapitres précédents, l'intérêt a été porté sur l'étude et la compréhension des transferts hydriques ayant lieu à l'intérieur des systèmes compresse/substrat au cours d'une opération de décontamination par compresse (l'imbibition du substrat à partir de la compresse et le séchage de l'ensemble compresse/substrat) en l'absence de contaminants. Dans ce chapitre, le substrat modèle est initialement contaminé en profondeur et l'extraction des contaminants par les compresses modèles est étudiée. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser le césium 133 (^{133}Cs) qui est un isotope stable largement utilisé en laboratoire comme simulant du césium actif (^{137}Cs).

Tout d'abord, l'étude de la sorption du césium sur les billes de verre composant le substrat modèles sera présentée. La compréhension des mécanismes de sorption va nous permettre d'adapter les concentrations de contaminants utilisées pour contaminer initialement le substrat modèle (EBV 65 μm). Ensuite, les protocoles expérimentaux adoptés pour les tests de contamination/décontamination du substrat mais aussi pour l'évaluation des efficacités de décontamination seront décrits. Enfin, les résultats de décontamination obtenus pour les différentes configurations étudiées seront présentés et discutés.

V.1 Sorption de césium inactif (^{133}Cs) sur les billes de verre

Dans cette partie, l'étude de la sorption de césium inactif (^{133}Cs) sur des billes de verre est présentée. La compréhension des mécanismes de sorption du césium sur les billes nous permettra alors d'adapter le choix de la quantité de césium à utiliser lors de la contamination du substrat modèle (EBV 65 μm) en vue de sa décontamination.

V.1.a Protocole expérimental

Les mécanismes de sorption d'une espèce ionique sur un matériau sont généralement étudiés en batch. Un batch est un flacon hermétiquement fermé dans lequel sont introduit une certaine quantité du matériau et un certain volume de solution contenant l'espèce ionique à une concentration initiale connue. Dans notre cas, nous utilisons 50 g de billes de verre et 100 mL de solution de nitrate de césium (solution contaminante, voir II.1.c). Le flacon est ensuite soumis à une agitation continue grâce à un agitateur rotatif (Heidolph, vitesse 5) comme illustré Figure 113. À un temps t préalablement défini, le flacon est retiré de l'agitateur et un prélèvement est effectué en utilisant une seringue munie d'un filtre de 0,2 μm . Cette filtration de la suspension permet de s'assurer que le prélèvement ne contient plus de billes et qu'aucun processus de sorption n'est prolongé. Le prélèvement est enfin analysé par SAA pour mesurer la concentration de césium restant en solution et en déduire ainsi la quantité de césium adsorbée par les billes de verre.



Figure 113 : Schéma de principe des essais de sorption en batch [1]

Dans ces conditions, deux types d'expériences ont été menées :

➤ L'étude de la cinétique de sorption :

Ce test consiste à préparer plusieurs flacons contenant chacun 50 g de billes de verre et 100 mL de solution contaminante dont la concentration initiale en césium est notée $[Cs^+]_i$. Les flacons sont placés sur l'agitateur rotatif pour une durée déterminée et, à différents temps t prédéfinis, un flacon est retiré de l'agitateur pour prélèvement et analyse par SAA. Ainsi, chaque prélèvement nous permet de mesurer la concentration du césium qui reste en solution à différents instants t . L'expérience est prolongée jusqu'à l'obtention d'un palier (c'est-à-dire lorsque la concentration du césium en solution ne varie plus) signifiant que l'équilibre thermodynamique de sorption est atteint. L'allure classique d'une courbe représentant la cinétique de sorption est présentée Figure 114. On définit ainsi le temps t_{eq} nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

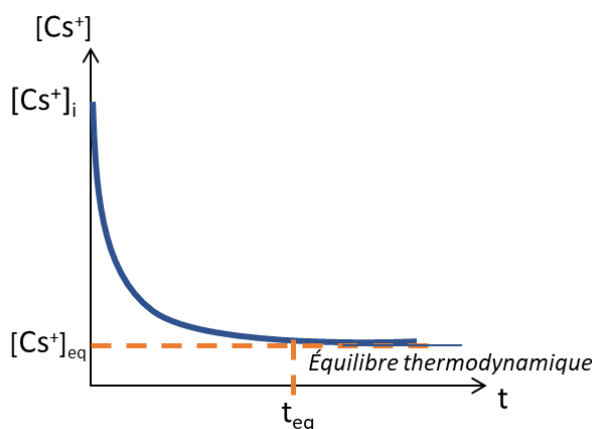


Figure 114 : Allure d'une courbe de cinétique de sorption, d'après [1].

➤ L'étude de l'isotherme de sorption :

Ce test consiste à préparer plusieurs flacons contenant initialement une configuration différente. En effet, la concentration initiale en césium de la solution contaminante $[Cs^+]_i$ est différente d'un flacon à l'autre et on s'intéresse uniquement à l'équilibre thermodynamique de sorption. Ainsi, chaque flacon est prélevé à l'instant $t = t_{eq}$ (défini par la cinétique de sorption, voir Figure 114). L'analyse de ces prélèvements par SAA permet de mesurer la concentration en césium restante en solution à l'équilibre (notée $[Cs^+]_{eq}$) en fonction de la concentration en

césium initiale $[Cs^+]_i$. La capacité de sorption du césium sur les billes de verre, notée Q ($mg \cdot g^{-1}$) et définie par l'équation (V.1), peut ainsi être déterminée pour chaque concentration initiale $[Cs^+]_i$:

$$Q = ([Cs^+]_i - [Cs^+]_{eq}) * \frac{V}{m} \quad (V.1)$$

où V est le volume de la solution contaminante (100 mL) et m est la masse des billes de verre (50 g).

L'isotherme de sorption est obtenue en représentant la capacité de sorption Q en fonction de la concentration du césium restant en solution à l'équilibre $[Cs^+]_{eq}$. L'allure d'une isotherme de sorption modèle est représentée Figure 115. La capacité de sorption maximale Q_{max} correspond à la valeur de Q pour laquelle un palier est atteint. Elle permet de définir la quantité maximale de césium (en mg) qui peut être adsorbée par gramme de billes de verre.

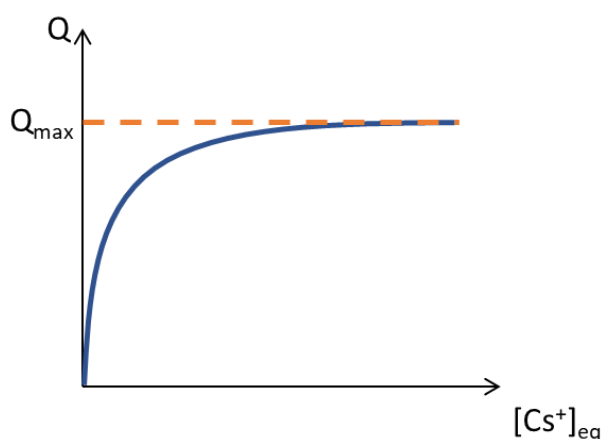


Figure 115 : Allure d'une isotherme de sorption modèle, d'après [1].

La mesure d'une isotherme de sorption permet également de déterminer le coefficient de distribution K_d défini par l'équation (V.2) :

$$K_d = \frac{Q}{[Cs^+]_{eq}} \quad (V.2)$$

Une courbe modèle de l'évolution du coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration en césium à l'équilibre $[Cs^+]_{eq}$ est présentée Figure 116. Le coefficient de distribution au niveau du palier initial (faibles valeurs de $[Cs^+]_{eq}$) est généralement utilisé dans la littérature pour évaluer la sélectivité d'un matériau pour une espèce ionique particulière. En effet, une faible valeur du K_d signifie que le matériau est peu sélectif pour cet espèce (faible affinité).

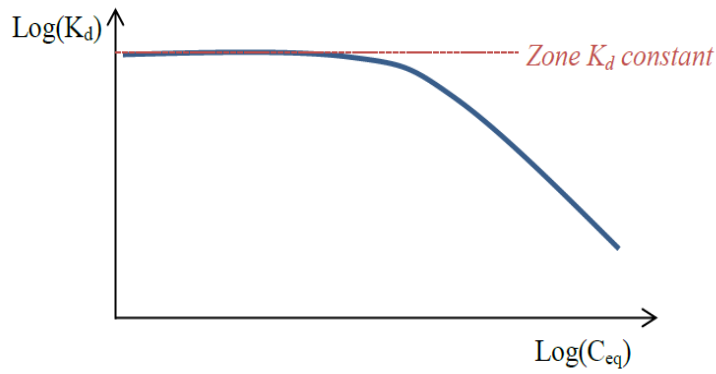


Figure 116 : Courbe représentant le coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre $[Cs^+]_{eq}$ (échelle log), d'après [1].

V.1.b Résultats et discussions

V.1.b.i Cinétique de sorption

Les courbes de cinétique de sorption ont été mesurées pour différentes concentrations initiales en césium de la solution contaminante (en $mg.L^{-1}$) : $[Cs^+]_i = [3,1 ; 9,05 ; 47,1 ; 211]$. Les résultats obtenus sont reportés Figure 117. L'incertitude expérimentale de ces mesures est estimée à 10%. Cette valeur rend notamment compte des erreurs de mesures de l'appareil mais aussi des erreurs liées aux différentes dilutions devant être réalisées en amont de l'analyse. En effet, comme l'appareil de mesure ne fournit des résultats fiables que dans une certaine gamme de concentration (1 – 10 ppm dans notre cas), cela conduit à diluer les prélèvements effectués et par conséquent à augmenter l'incertitude de la mesure.

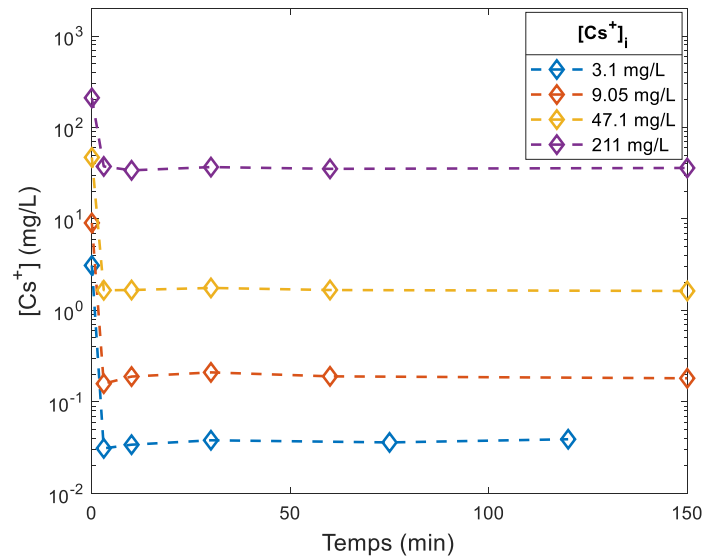


Figure 117 : Evolution de la concentration du césium en solution en fonction du temps de contact avec les billes de verre pour différentes concentrations initiales en césium de la solution de contamination.

Les cinétiques de sorption de la Figure 117 mettent en évidence des phénomènes de sorption très rapides. En effet, le plateau d'équilibre ($[Cs^+] = [Cs^+]_{eq}$) est atteint après moins

de cinq minutes de contact entre les billes de verre et la solution contaminante. De plus, lorsqu'on augmente la concentration initiale en césium, la diminution de la concentration du césium en solution est plus importante. Par conséquent, la quantité de césium adsorbée par les billes (à l'équilibre) est plus élevée. Ces phénomènes de sorption rapides sont généralement contrôlés par la chimie et particulièrement par des mécanismes d'échange d'ions. Différents modèles, proposés dans la littérature, permettent de décrire ces phénomènes de sorption. Malheureusement, la cinétique étant ici extrêmement rapide, ces modèles ne seront pas pertinents à appliqués dans notre cas.

Afin de vérifier qu'il s'agit bien d'une sorption contrôlée par des échanges d'ions, un prélèvement de chacune des solutions à l'équilibre ($t = 100 \text{ min} > t_{eq}$) est analysé par ICP (II.2.f). De cette manière, nous avons pu suivre l'évolution de la quantité de matière des différentes espèces ioniques, susceptibles d'être larguées par les billes de verre (voir composition dans le Tableau 7), en fonction de la concentration initiale en césium de la solution contaminante. Les résultats de ces analyses sont présentés Figure 118.

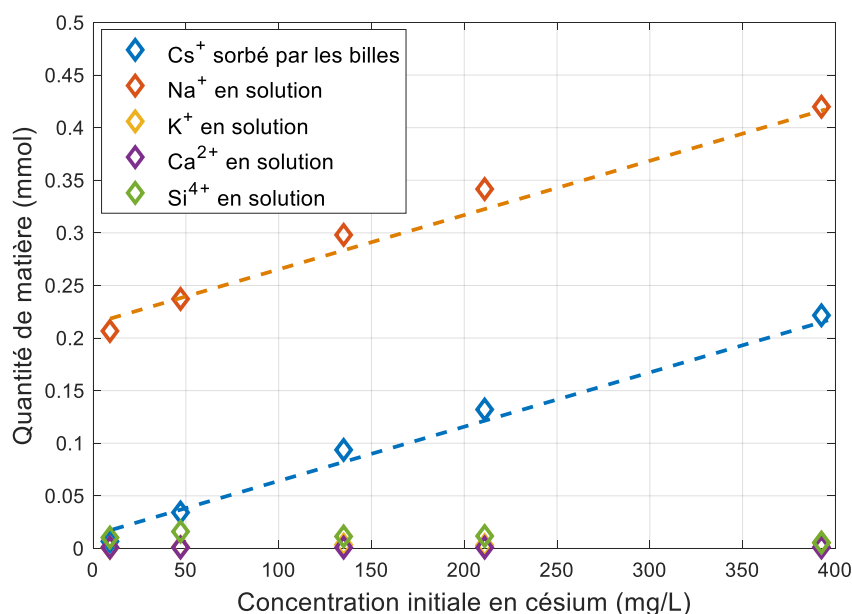


Figure 118 : Evolution de la quantité de matière des différentes espèces ioniques à l'équilibre en solution en fonction de la concentration initiale en césium de la solution contaminante. La quantité de matière du césium adsorbée par les billes de verre est représentée (en bleu) afin de comparer son évolution avec celle du sodium (présentée en orange). Les deux lignes discontinues sont parallèles et permettent de mieux comparer l'évolution de la quantité de matière de ces deux espèces.

Les résultats reportés Figure 118 montrent que seule la quantité de matière des ions sodium Na^+ augmente en fonction de la concentration initiale en césium et donc en fonction de la quantité de césium adsorbée par les billes de verre. La quantité de matière des autres espèces en solution est très faible et ne varie pas pour les différents essais de sorption. De plus, nous pouvons voir que le taux d'augmentation de la quantité de matière des ions sodium (présentée en orange) est similaire à celui de la quantité de matière du césium adsorbée par les billes (présentée en bleu). En d'autres termes, lorsqu'une quantité de césium $n(\text{Cs})$ est adsorbée

par les billes de verre, la même quantité de sodium $n(Na)$ est relarguée en solution. On en déduit donc un phénomène de sorption contrôlée par un échange ionique entre le Cs et le Na. A noter qu'une différence d'environ $0,2 \text{ mmol}$ est observée entre la quantité de sodium en solution et la quantité de césium adsorbée par les billes. Cette différence peut s'expliquer par la quantité de sodium naturellement relâchée par les billes de verre dans l'eau. Elle est donc constante car nous avons toujours utilisé la même quantité de billes et le même volume de solution lors des différents tests.

V.1.b.ii Isotherme de sorption

L'isotherme de sorption est réalisée en faisant varier la concentration initiale en césium (en mg.L^{-1}) de la solution contaminante ($[Cs^+]_i = [3,1 ; 9,05 ; 47,1 ; 135 ; 211 ; 390 ; 615]$) et en mesurant sa concentration à l'équilibre $[Cs^+]_{eq}$. La capacité de sorption peut ainsi être calculée en utilisant l'équation (V.1). Son évolution en fonction de la concentration en césium à l'équilibre est présentée Figure 119.

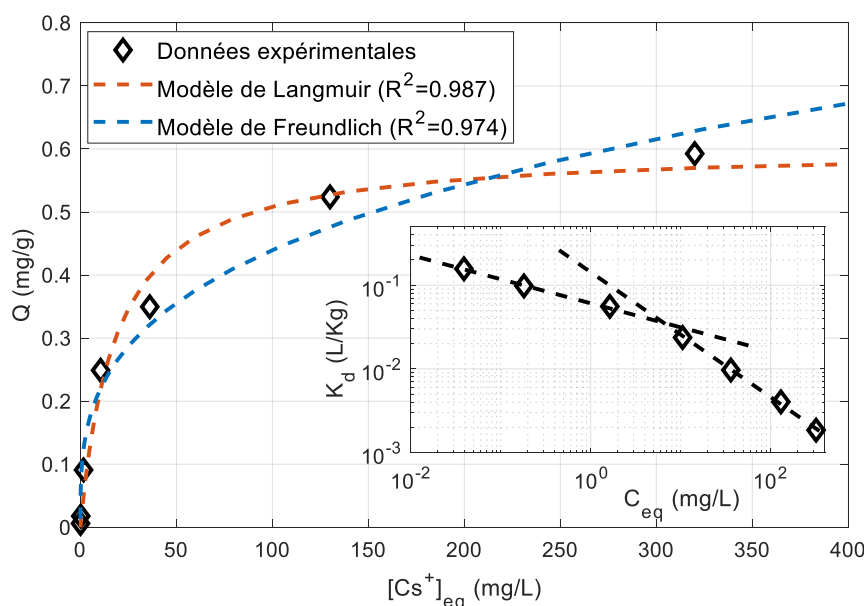


Figure 119 : Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre en fonction de la concentration en césium à l'équilibre de la solution contaminante. En insert : Evolution du coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration en césium à l'équilibre.

L'évolution de la capacité de sorption tend vers l'établissement d'un palier. La capacité maximale de sorption du césium sur les billes de verre correspond ainsi à la valeur du Q au niveau de ce palier. Elle définit la quantité maximale de césium pouvant être adsorbée sur un gramme de billes de verre ($Q_{max} \approx 0,6 \text{ mg.g}^{-1}$). A noter que cette valeur de Q_{max} est largement inférieure aux valeurs obtenues pour la sorption du césium sur d'autres matériaux ($\sim 170 \text{ mg.g}^{-1}$ sur la bentonite, $\sim 10 \text{ mg.g}^{-1}$ sur le granite, $\sim 100 \text{ mg.g}^{-1}$ sur la zéolithe...[2]). Nous en déduisons ainsi que les billes de verre sont des matériaux très peu adsorbants.

Deux modèles sont généralement utilisés dans la littérature pour décrire les isothermes de sorption [3][4]:

- Le modèle de Langmuir est utilisé pour décrire des phénomènes de sorption sous forme d'une monocouche :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (5.1)$$

où Q_{max} est la capacité de sorption maximale et b est la constante de Langmuir qui est relative à l'affinité des sites de liaison.

- Le modèle de Freundlich est un modèle décrivant quant à lui les phénomènes de sorption sous forme de multicouches :

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5.2)$$

où K_F est la constante de Freundlich et n est un coefficient supérieur à 1. Ces deux valeurs sont dépendantes de la nature de l'ion adsorbé, de la surface d'adsorption et de la température.

Dans notre cas, le modèle de Langmuir ($Q_{max} = 0,6$ et $b = 0,054$, Figure 119- courbe orange) a montré un meilleur accord avec les données expérimentales, spécifiquement pour les concentrations en césium élevées. On en déduit que la sorption du césium sur les billes de verre se fait sous forme d'une monocouche au niveau des sites libérés suite à la désorption du sodium (Na).

En ce qui concerne le coefficient de distribution K_d (voir V.1.a) , sa valeur peut être considérée de l'ordre de $10^{-1} L.kg^{-1}$ pour les faibles concentrations (Figure 119-insert). A noter que cette valeur de K_d est inférieure aux valeurs obtenues pour des matériaux cimentaires par exemple ($\sim 100 L.Kg^{-1}$) [5][6]. Ainsi, nous pouvons déduire que la sélectivité des billes de verre pour le césium est faible.

V.1.c Conclusion

Les tests de cinétique de sorption ont montré que la sorption du césium par les billes de verre est très rapide (équilibre atteint en moins de 5 minutes). De plus, les analyses par ICP des différentes espèces présentes en solution à l'équilibre a montré que la sorption du césium par les billes de verre est contrôlée par un échange d'ions entre le Cs et le Na. L'isotherme de sorption a montré par ailleurs que les billes de verre sont très peu adsorbants ($Q_{max} \approx 0,6 mg.g^{-1}$) et très peu sélectif du césium ($K_d = 0,2 L/Kg$).

Compte tenu de ces résultats, deux configurations différentes ont été choisies pour évaluer l'efficacité de décontamination d'un empilement de billes de verre initialement contaminé en césium par une compresse :

- Un empilement de billes de verre faiblement contaminé en césium. La quantité de césium contenue initialement dans l'empilement est fixée comme la quantité maximale de césium qui peut être adsorbée par les billes de verre. Cette quantité est estimée grâce à la capacité maximale de sorption Q_{max} tel que :

$$m(\text{Césium}) \sim m(\text{Billes}) * Q_{max}$$

- Un empilement de billes de verre sursaturé en contaminants. La quantité de césium contenue initialement dans l'empilement est fixée à 10 fois la quantité maximale de césium qui peut être adsorbée par les billes de verre tel que :

$$m(\text{Césium}) \sim 10 * m(\text{Billes}) * Q_{max}$$

V.2 Tests de décontamination : protocoles expérimentaux

Les tests de décontamination d'un substrat par une compresse se composent des trois étapes suivantes :

- 1- On contamine le substrat de la manière la plus homogène possible.
- 2- On effectue l'opération de décontamination du substrat en y déposant une compresse.
- 3- On évalue finalement l'efficacité de décontamination.

Dans cette partie, les différents protocoles expérimentaux utilisés pour la contamination et la décontamination des substrats modèles sont présentés ainsi que les méthodes d'analyse permettant l'évaluation de l'efficacité de décontamination.

V.2.a Contamination du substrat modèle

Dans le but de contaminer les substrats modèles (EBV 65 μm), une solution de nitrate de césium CsNO_3 est préalablement préparée (voir II.1.c) en fonction de la configuration choisie ($[\text{Cs}] = 0,1 \text{ mol/L}$ pour les substrats sursaturés en césium et $[\text{Cs}] = 0,01 \text{ mol/L}$ pour les substrats faiblement contaminés). Un volume prédéfini de la solution contaminante ($V_{sc} = 70 \text{ mL}$) est versé dans un récipient cylindrique ($D_r = 9,1 \text{ cm}$). Les billes de verre sont ensuite ajoutées progressivement dans la solution de contamination ($m_b = 222 \text{ g}$) jusqu'à former un empilement de billes de verre saturé en solution de nitrate de césium. Cet empilement est ensuite compacté par vibration et séché dans une enceinte climatique ($T = 40^\circ\text{C}$ et $HR = 20 \%$) pendant 2 jours.

A l'issue du séchage (Figure 120-a), on observe la formation d'une croûte en surface de l'empilement (Figure 120-b). En effet, le césium ainsi que les ions nitrates sont transportés par les écoulements capillaires (induits par le séchage du milieu, voir I.5.d) depuis la structure poreuse du substrat vers sa surface libre [7][8]. Par conséquent, l'empilement récupéré en fin de séchage présente une distribution non homogène de césium dans son réseau poreux et notamment une grande concentration en surface. De ce fait, les différents empilements contaminés et séchés sont mélangés à l'aide d'une spatule avant l'étape de décontamination.

L'objectif de cette opération est de répartir les contaminants de manière homogène sur toute la hauteur du substrat ($h_s \approx 2,1 \text{ cm}$) avant l'application de la compresse.

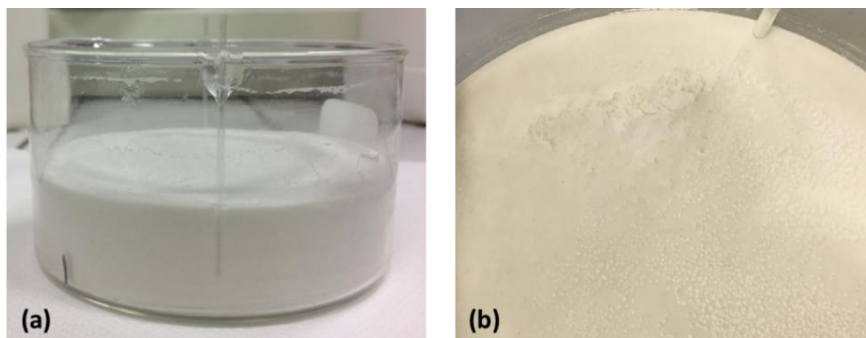


Figure 120 : (a) Illustration du substrat modèle (EBV 65 μm) suite à sa contamination et son séchage. (b) Croûte formée à la surface de l'EBV 65 μm suite à sa contamination et son séchage.

La masse du césium contenu initialement dans le substrat ($m_{Cs\text{-initiale}}$), suite à sa contamination, est calculé par la formule :

$$m_i(Cs) = [Cs]V_{sc}M_{Cs} \quad (\text{V.3})$$

où $M_{Cs} = 132,9 \text{ g.mol}^{-1}$ est la masse molaire du césium. Ainsi, les substrats sursaturés en césium et les substrats faiblement contaminés contiennent respectivement une masse initiale de césium $m_i(Cs) = 930 \text{ mg}$ et $m_i(Cs) = 93 \text{ mg}$.

V.2.b Décontamination du substrat modèle

Les compresses fraîchement préparées sont appliquées manuellement sur la surface libre de du substrat préalablement contaminé, séché et mélangé (Figure 121). Le système compresse/substrat est ensuite laissé au repos pendant une heure afin de favoriser l'imbibition du substrat par l'eau issue de la compresse. En effet, l'étude de l'imbibition du substrat à partir des compresses (Chapitre III) a montré que ce processus ne dure qu'au maximum 1 h avant d'atteindre un état d'équilibre. Ensuite, le système compresse/substrat est séché en enceinte climatique ($T = 40^\circ\text{C}$ et $HR = 20\%$) pendant 4 jours. A l'issue du séchage, l'efficacité de l'opération de décontamination peut être évaluée.

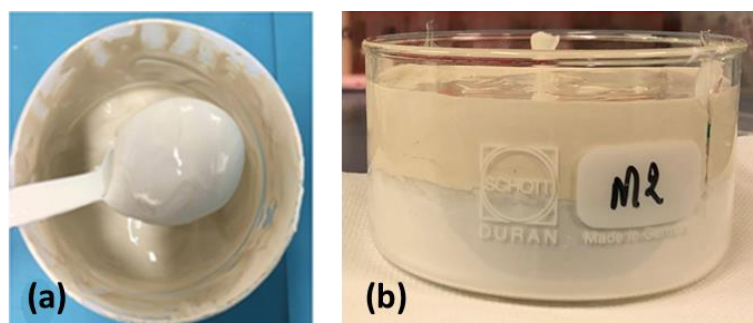


Figure 121 : (a) Compresse KE 1-1 fraîchement préparée. (b) Compresse KE 1-1 appliquée sur la surface d'un empilement de billes de verre contaminé EBV 65 μm .

V.2.c Evaluation de l'efficacité de décontamination

Pour évaluer l'efficacité de la décontamination, deux méthodes ont été envisagées : soit l'analyse de la quantité de césium présente dans la compresse sèche, soit l'analyse de la quantité de césium restant dans le substrat. Pour ce faire, la compresse sèche est tout d'abord séparée du substrat (Figure 122-b).

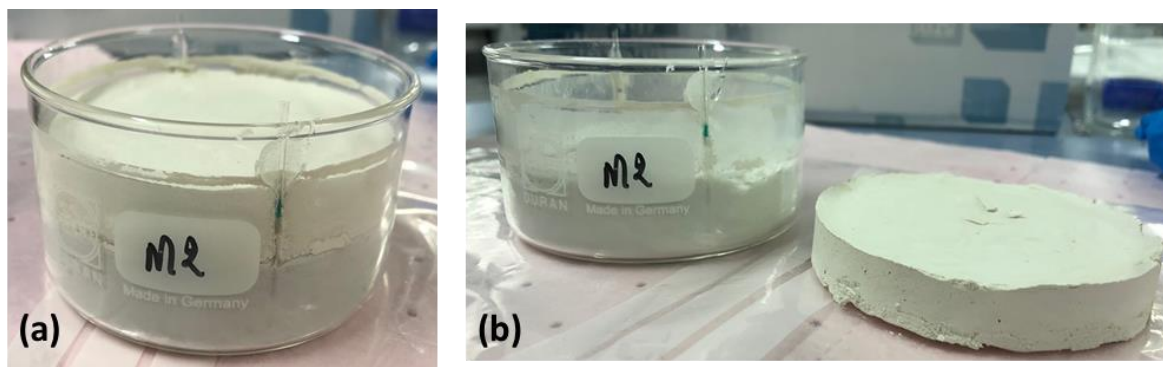


Figure 122 : (a) Système KE 1-1/EBV 65 μm à la fin d'une expérience de décontamination. (b) Séparation de la compresse KE 1-1 et du substrat EBV 65 μm .

La technique d'évaluation de la quantité de césium extraite par une compresse dépend fortement de sa formulation :

- Compresse à base de cellulose : la compresse sèche est récupérée et mise en suspension dans un volume prédéfini d'eau d'Evian ($\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{compresse}}} = 50$). Le choix de l'eau d'Evian est justifié par son utilisation comme solution de référence lors des mesures en SAA (voir II.2.e.ii). Le mélange est agité pendant au moins 24 heures avant d'être filtré et analysé par SAA.
- Compresse à base kaolin : le césium contenu dans la compresse sèche ne peut pas être relargué lors d'une simple remise en suspension dans de l'eau. En effet, les ions Cs^+ provoquent lors de leur adsorption une déshydratation suivie d'un resserrement de l'espace interfoliaire qui va favoriser leur fixation quasi-définitive [9][10]. Dans le cadre de ce travail, nous avons développé un protocole de dissolution du kaolin, inspiré des travaux de Wang *et al.* [11], basé sur une lixiviation basique puis acide en passant par des lavages à l'eau. Ce protocole nous permet d'obtenir un taux de dissolution du kaolin proche de 100%. Les détails de ce protocole de dissolution sont présentés en annexes (voir A.1).

Ainsi, l'évaluation de l'efficacité de décontamination en analysant les compresses est possible. En revanche, de par la complexité de mise en œuvre du protocole d'analyse des compresses à base kaolin, ce dernier n'est applicable que sur des petites quantités (quelques grammes) et n'est pas adapté pour des compresses de plusieurs dizaines de grammes. Par conséquent, nous avons choisi d'évaluer l'efficacité de décontamination en analysant les substrats après l'opération de décontamination. Pour ce faire, le protocole expérimental utilisé

consiste à récupérer les billes de verre ($m_{bv} = 222 \text{ g}$) suite à une expérience de décontamination et à les mettre en suspension dans 100 mL d'eau d'Evian. Le mélange est agité pendant au moins 24 heures avant d'être filtré et analysé par SAA. Ce protocole peut être considéré comme fiable puisqu'il nous a permis de récupérer plus de 95% du césium placé initialement dans un substrat modèle sursaturé en césium et non traité par une compresse.

Plus concrètement, à la fin d'une expérience de décontamination, lorsque le système compresse/substrat est totalement sec, la compresse est retirée de l'empilement. Après remise en suspension des billes de verre dans l'eau d'Evian, le césium récupéré dans la solution est dosé par SAA. De ce fait, le dosage du césium restant dans l'empilement de billes de verres ($m_{Cs-nonextrait}$ en mg) permet, par soustraction, de déterminer la quantité de césium qui a été récupérée par la compresse ($m_{Cs-extrait}$ en mg). On définit alors l'efficacité de décontamination, noté ED (%), en prenant en compte la quantité de césium initialement ajoutée dans l'empilement ($m_{Cs-initiale}$ en mg) :

$$ED = \frac{m_{Cs-extrait}}{m_{Cs-initiale}} \times 100 \quad (V.4)$$

Avec $m_{Cs-extrait} = m_{Cs-initiale} - m_{Cs-nonextrait}$.

Plusieurs sources d'erreurs peuvent affecter la valeur de l'efficacité obtenue suite à un test de décontamination : les erreurs liées aux mesures par SAA, les erreurs liées au retrait de la compresse qui peut retenir quelques billes et donc fausser légèrement l'analyse de la quantité de césium restant dans le substrat, les erreurs liées à la non prise en considération du césium qui peut s'adsorber sur les bords du récipient... Par conséquent, les valeurs des efficacités obtenues sont à considérer avec précaution et seules les tendances confirmées ($\Delta ED > 10\%$) seront discutées. Nous avons tout de même testé la répétabilité de cette mesure pour un système KE 1-1/EBV 65 μm . En effet, l'expérience a été reconduite trois fois et l'incertitude de l'efficacité de décontamination (ED) a été estimée à $\pm 3 \%$.

V.3 Résultats et discussions

V.3.a Effet de la formulation de la compresse

Dans cette partie, nous évaluons l'efficacité de décontamination de 2 configurations dont la dynamique de séchage (en l'absence de contamination) a été discutée dans Chapitre IV:

- Une couche d'épaisseur 2,1 cm d'une compresse KE 1-1 appliquée sur le substrat modèle (EBV 65 μm) sursaturé en césium ($m_{Cs-initiale} = 930 \text{ mg}$).
- Une couche d'épaisseur 2,1 cm d'une compresse CE 1-12 appliquée sur le substrat modèle (EBV 65 μm) sursaturé en césium ($m_{Cs-initiale} = 930 \text{ mg}$).

Les efficacités de décontamination obtenues pour ces deux configurations sont données Figure 123.

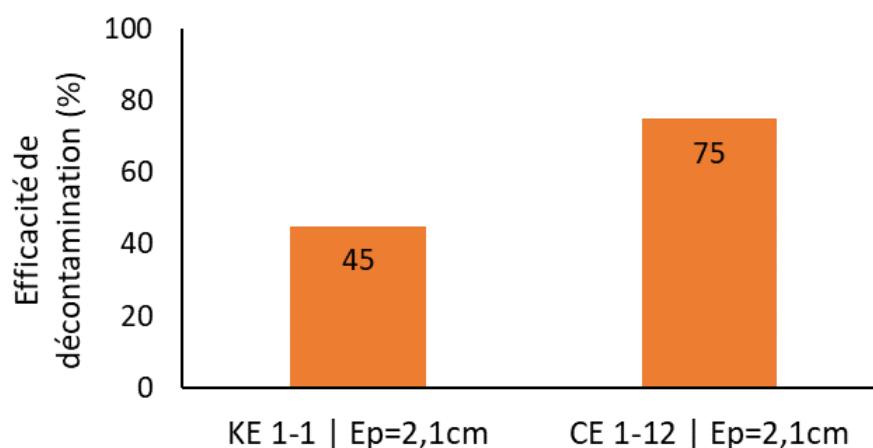


Figure 123 : Efficacité de décontamination en fonction de la formulation de la compresse.

Les résultats montrent qu'une meilleure efficacité de décontamination est obtenue lors de l'utilisation de la compresse à base de cellulose (CE 1-12). On note ici que ce résultat paraît, dans un premier temps, assez surprenant. En effet, nous avons vu précédemment que les deux compresses (KE 1-1 et CE 1-12) permettaient de pomper le même pourcentage ($\sim 85\%$) de l'eau initialement présente dans le substrat lors du séchage de ces deux systèmes en l'absence de contamination (voir section IV.3.c). Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que ce transfert d'eau permette de transporter la même quantité de contaminants depuis le substrat vers ces deux compresses.

Une explication possible de ce résultat non intuitif pourrait provenir d'une moins bonne solubilisation des contaminants lors de l'utilisation de la compresse KE 1-1. En effet, nous avons vu précédemment que le substrat (EBV $65\ \mu\text{m}$) n'est que partiellement saturé ($\Phi \approx 70\%$) suite à son imbibition à partir d'une épaisseur de 2,1 cm de compresse KE 1-1 (voir section III.2.a). Au contraire, la compresse CE 1-12 permet de saturer le substrat ($\Phi \approx 100\%$) et pourrait donc être susceptible d'assurer une meilleure solubilisation des contaminants.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons choisi de tester d'autres compresses à base de kaolin avec différentes épaisseurs et différentes concentrations en solide. En effet, comme observé dans la partie (III.2.a), l'utilisation de ces différentes configurations permet de faire varier le niveau de saturation du substrat suite à son imbibition. Une meilleure saturation du substrat est obtenue lorsqu'on augmente l'épaisseur de la compresse ou lorsqu'on diminue la concentration en kaolin (III.2.a). La Figure 124 présente les efficacités de décontamination obtenues pour les différentes configurations étudiées.

Les résultats obtenus montrent que le niveau de saturation du substrat suite à son imbibition à partir de la compresse n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité de décontamination obtenue lors de ces tests. En effet, nous avons vu précédemment que le substrat (EBV $65\ \mu\text{m}$) est parfaitement saturé en eau ($\Phi \approx 100\%$) suite à son imbibition à partir d'une épaisseur de 2,1 cm de compresse KE 1-1,5 (III.2.a). Cependant, l'efficacité de décontamination n'est pas améliorée pour cette configuration et des valeurs relativement similaires ont été

obtenues pour les différentes compresses à base de kaolin ($\sim 43\%$). Par conséquent, la faible efficacité de décontamination obtenue pour la compresse KE 1-1 ne peut pas s'expliquer par une mauvaise solubilisation des contaminants due à la saturation partielle du substrat lors de la première phase du procédé (Chapitre III). D'autant plus que nous pouvons vérifier que le volume d'eau transféré par la compresse KE 1-1 ($E_p = 2,1\text{cm}$) au substrat durant la phase d'imbibition ($\sim 30\text{ mL}$, voir la section III.2.a) est suffisant pour solubiliser la totalité des nitrates de césium ($\sim 1365\text{ mg}$) placés initialement dans le substrat. En effet, la concentration du nitrate de césium atteinte dans l'eau transférée au substrat ($\sim 45\text{ mg/mL}$) est inférieure au seuil de solubilité des nitrates de césium (230 mg/mL à 20°C).

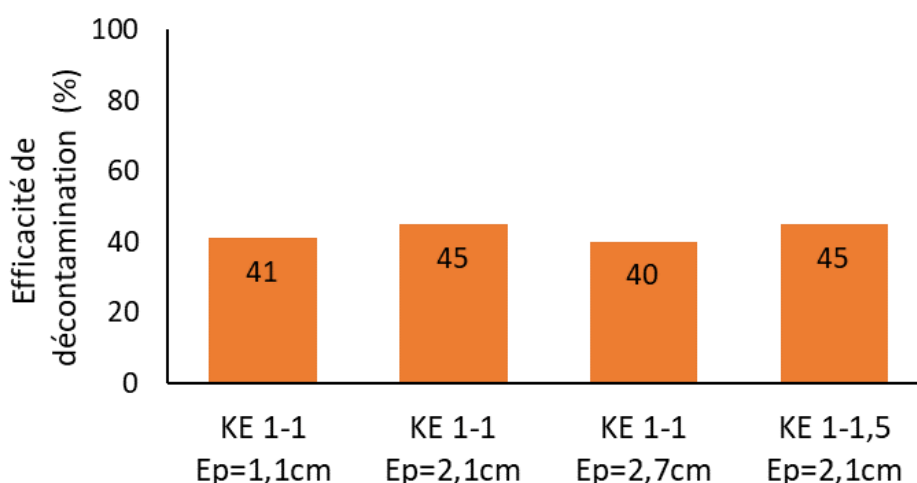


Figure 124 : Efficacité de décontamination pour différentes configurations de compresses à base de kaolin.

Afin d'identifier le phénomène limitant l'extraction des contaminants dans le cas de la compresse KE 1-1, nous nous sommes donc intéressés à la deuxième phase du procédé (séchage des système/substrat). Contrairement aux expériences présentées dans le Chapitre IV où le substrat est préalablement saturé en eau pure, le séchage des systèmes est maintenant étudié suite à l'imbibition du substrat à partir des compresses. Par conséquent, le substrat n'est pas systématiquement parfaitement saturé en eau au début du séchage. Par exemple, la saturation du substrat est d'environ 70 % suite à l'imbibition de l'EBV $65\text{ }\mu\text{m}$ par la compresse KE 1-1 ($E_p = 2,1\text{ cm}$) (voir III.2.a.i). De plus, le séchage se fait en la présence initiale des contaminants dans le substrat. Ces contaminants sont alors solubilisés dans l'eau transférée au substrat lors de son imbibition à partir de la compresse. Dans cette configuration, le séchage des systèmes (KE 1-12/EBV $65\text{ }\mu\text{m}$ et CE 1-12/EBV $65\text{ }\mu\text{m}$) est lancé et un suivi de la masse de ces systèmes est effectué. Les données obtenues nous permettent de tracer, Figure 125, l'évolution de la vitesse de séchage de ces systèmes ($V_s(t) = -\frac{dm(t)}{dt}$ où $m(t)$ est la masse du système mesurée automatiquement par la balance toutes les 20 min lors du séchage) en fonction de $m_e(t)/m_{e0}$, où $m_e(t)$ est la masse d'eau dans le système à l'instant t (calculée à partir $m(t)$) et m_{e0} est la masse d'eau initialement présente dans le système.

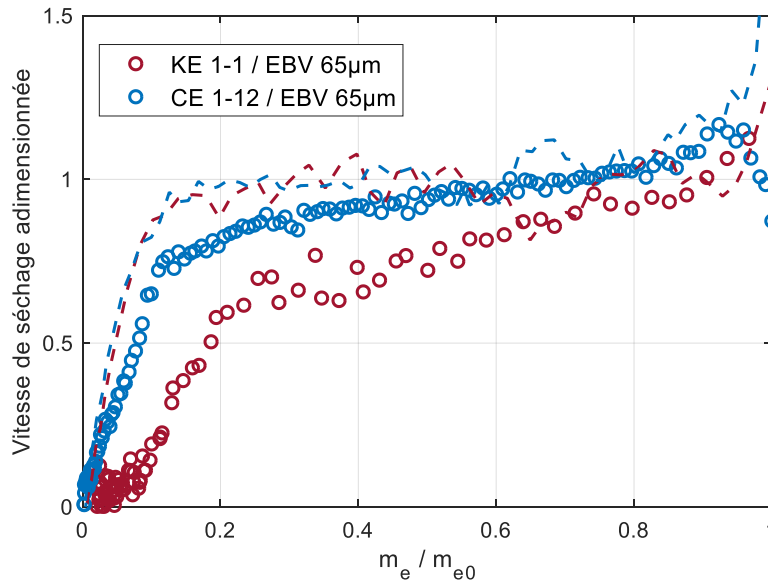


Figure 125 : Evolution de la vitesse de séchage adimensionnée (V_s/V_{sc} avec V_{sc} la vitesse de séchage constante fixée par les conditions extérieures : $\sim 1 \text{ g.h}^{-1}$ à l'IRM et $\sim 5 \text{ g.h}^{-1}$ à l'enceinte climatique) en fonction $m_e(t)/m_{e0}$ pour deux systèmes composés de compressees appliquées sur un empilement de billes de verre ($65 \mu\text{m}$) contaminé par une solution de nitrate de césium ($0,1\text{M}$). Les courbes en tirets présentent les courbes de séchage à l'IRM des mêmes systèmes où le substrat est préalablement saturé en eau pure et en l'absence de contaminants (IV.3).

Les courbes de séchage obtenues pour les systèmes où le substrat est préalablement saturé en eau pure et en l'absence de contaminants (IV.3) sont également présentées Figure 125 avec des tirets. On observe alors que la présence de contaminants dans le substrat engendre un ralentissement significatif du séchage du système lors de sa première phase (CRP). Le ralentissement de la vitesse de séchage est notamment plus important dans le cas de la compresse KE 1-1 que pour la compresse CE 1-12 et ce dès le début du processus.

Ce phénomène pourrait être expliqué par la formation de cristaux (reprécipitation du nitrate de césium) au niveau de la surface d'évaporation qui ont pour effet de rompre la continuité hydraulique et de ralentir ainsi le séchage [12][13]. La formation de cristaux par reprécipitation au sein d'un matériau poreux est un processus complexe qui dépend fortement des matériaux utilisés (nature des contaminants, distribution des tailles de pores...) ainsi que des conditions de séchage [7][8][12][13].

Afin de vérifier cette possibilité, nous devons nous assurer que les ions peuvent être transportés par advection vers la surface libre grâce aux forces de rééquilibrages capillaires induits par le séchage du système (voir section I.5.b), en dépit de leur tendance naturelle à diffuser dans la solution. Pour cela, nous calculons le nombre de Peclet (voir I.5.d) qui permet de comparer la diffusion et l'advection des ions dans notre système :

$$Pe = \frac{UL}{D} \quad (\text{V.5})$$

où $U \sim 0,07 \text{ cm/h}$ est la vitesse de l'écoulement capillaire initialement induit par le séchage (supposée égale à la vitesse du séchage initiale $\sim 5 \text{ g.h}^{-1}$ pour pouvoir compenser l'eau évaporée à la surface libre pendant la CRP, voir I.5.b), $L \sim 4 \text{ cm}$ est l'épaisseur totale du système (compresse et substrat) et $D \propto 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est le coefficient de diffusion des ions (césium et nitrate) dans l'eau [14]. Nous obtenons ainsi $Pe \sim 8 \geq 1$. Le transport des ions est donc initialement contrôlé par l'advection. Par conséquent, les ions (césium et nitrates) peuvent effectivement être transportés, depuis l'intérieur du système (substrat) vers la surface libre de la compresse, grâce aux écoulements capillaires induits par le séchage. L'accumulation de ces ions au niveau de la surface libre peut alors mener à leur cristallisation lorsque leur concentration dépasse le seuil de solubilité suite à l'évaporation de l'eau. La formation des cristaux au niveau de cette surface pourrait alors être à l'origine du ralentissement de la vitesse de séchage observé Figure 125. En revanche, il est important de souligner que nous n'avons pas de prédominance nette de l'advection. Ainsi, la diffusion peut également avoir un léger impact sur le transport des ions en les redistribuant à l'intérieur du système. Ce phénomène pourrait donc avoir pour effet de limiter l'efficacité de décontamination du procédé.

Dans le but d'observer la formation de cristaux reprécipités de nitrate de césium, des images transversales des compresses issues des expériences de décontamination ont été réalisées au MEB au niveau de la surface libre. La Figure 126 illustre la zone observée par les images MEB, elles-mêmes présentées Figure 127 et Figure 128.

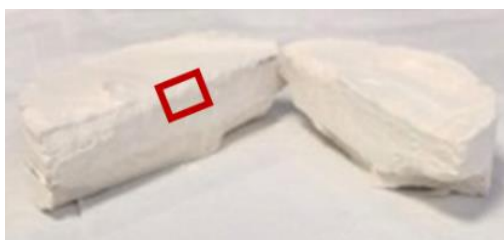


Figure 126 : Illustration de la zone observée (en rouge) par les images transversales au MEB de la compresse KE 1-1

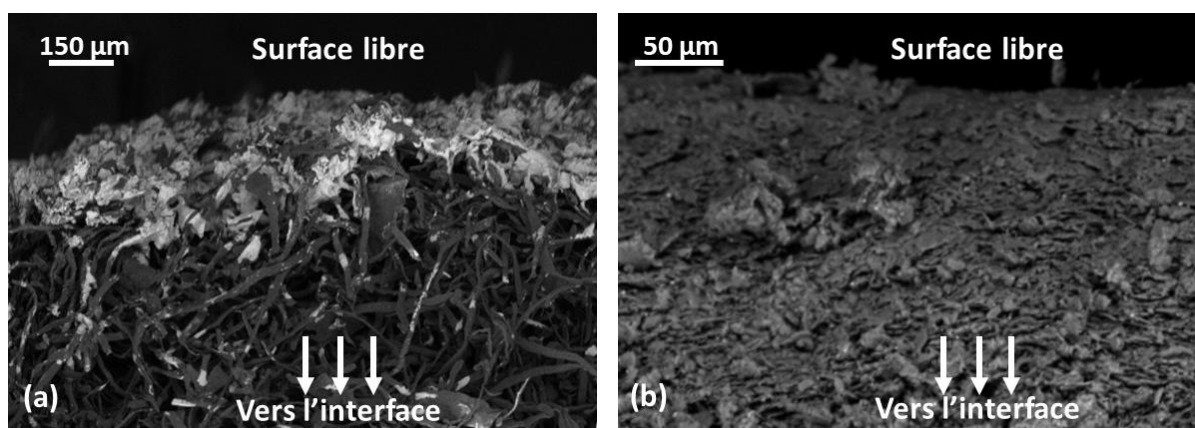


Figure 127 : (a) Image MEB transversale de la compresse CE 1-12 suite au test de décontamination. (b) Image MEB transversale de la compresse KE 1-1 suite au test de décontamination.

On observe à la surface libre de la compresse CE 1-12 une couche de cristaux de plusieurs micromètre d'épaisseur et ce, contrairement à la compresse KE 1-1. Ces cristaux sont facilement identifiables grâce à l'analyse du contraste chimique (II.2.c). Plus le noyau de l'atome est lourd (cas du césium ici) et plus l'énergie émise par ce noyau suite à son excitation est grande. Ainsi, nous obtenons un contraste assez clair permettant d'identifier le dépôt des cristaux au niveau de la surface libre. En réalisant un zoom sur la surface libre de la compresse CE 1-12, on remarque que les cristaux se forment principalement autour des fibres de cellulose (Figure 128).

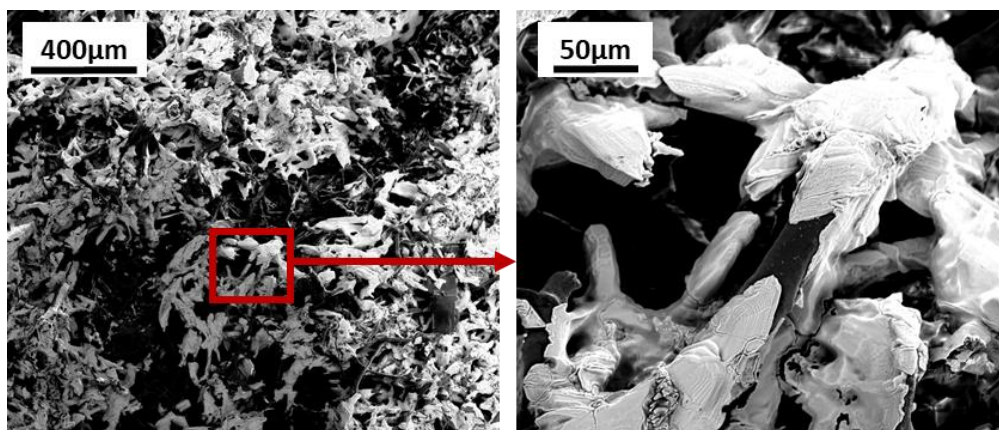


Figure 128 : Images MEB de la surface supérieure de la compresse CE 1-12

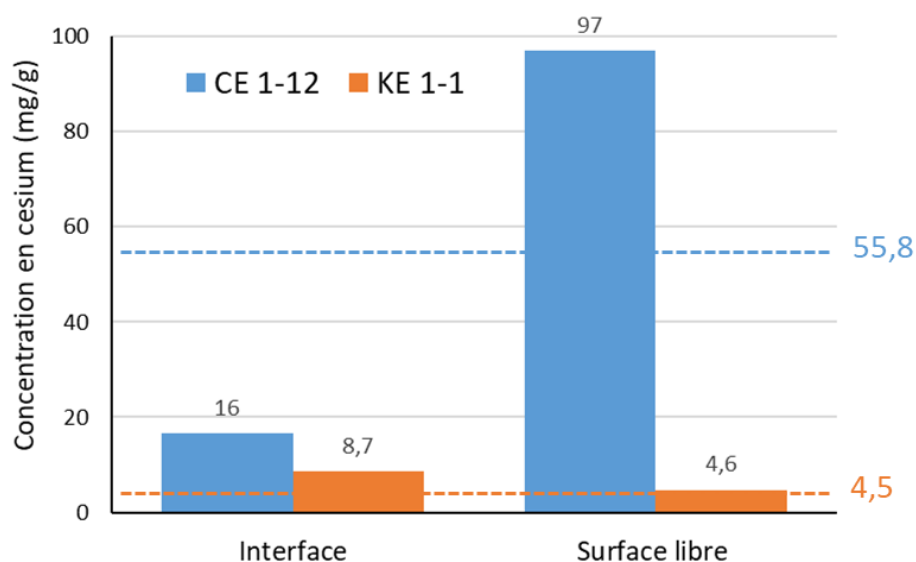


Figure 129 : Comparaison de la quantité de césium mesurée dans les échantillons prélevés en surface et à l'interface des compresses CE 1-12 et KE 1-1 suite aux tests de décontamination. Les lignes discontinues présentent les concentrations moyennes en césium de chaque compresse calculées en divisant la quantité de césium présente la compresse entière (déduite par l'analyse du substrat en fin d'expérience) sur la masse de la compresse.

Afin de vérifier la validité de ces observations qualitatives, deux échantillons ont été prélevés sur chacune des compresses étudiées (KE 1-1 et CE 1-12) suite à l'expérience de décontamination : un échantillon (3 g pour KE 1-1 et 1,5 g pour CE 1-12) au niveau de la

surface libre de la compresse et un échantillon au niveau de l'interface avec le substrat. La quantification de la quantité de césium contenue dans ces échantillons est effectuée en utilisant les protocoles décrits dans la partie V.2.c (remise en suspension pour les échantillons à base de cellulose et dissolution des échantillons à base de kaolin, voir annexe A.1). La concentration en césium dans chaque échantillon, définie par la masse de césium présent dans l'échantillon (mg) divisée par la masse de l'échantillon (g), est présentée Figure 129.

Nous observons, en accord avec les images MEB, qu'une accumulation de césium a lieu au niveau de la surface libre de la compresse CE 1-12. En effet, l'échantillon de cette compresse prélevé à la surface contient environ 6 fois plus de césium que celui prélevé à l'interface. Au contraire, aucune accumulation significative de césium n'est observée au niveau de la surface libre de la compresse KE 1-1. Nous remarquons aussi que la concentration en césium de l'échantillon prélevé de la compresse KE 1-1 au niveau de l'interface est légèrement supérieure à celle observée au niveau de la surface libre.

D'autre part, la concentration moyenne en césium au sein de l'échantillon a été déterminée théoriquement pour chaque compresse en divisant la masse de césium extraite (déduite par l'analyse du substrat en fin d'expérience de décontamination) par la masse de la compresse sèche. En d'autres termes, cette concentration moyenne décrit la configuration dans laquelle le césium extrait est distribué de manière homogène dans la compresse. Cette concentration moyenne est présentée Figure 129 sous la forme d'une ligne discontinue. On observe alors que les concentrations mesurées dans les deux échantillons prélevés de la compresse KE 1-1 sont du même ordre de grandeur que la concentration moyenne calculée pour cette compresse. Ce résultat semble indiquer que la distribution de césium est relativement homogène dans la compresse KE 1-1 suite à l'expérience de décontamination contrairement à la compresse CE 1-12 qui présente une forte concentration en césium au niveau de sa surface libre.

Suite à l'ensemble des observations faites dans cette partie, nous proposons d'expliquer la faible efficacité de décontamination obtenue avec la compresse KE 1-1 par un bouchage de ses pores suite à la formation des cristaux lors du séchage. En effet, le transport des ions par advection depuis le substrat vers la compresse KE 1-1 commence dès les premiers instants de la désaturation du système car c'est le substrat qui commence à se désaturer en premier lieu (IV.3.a), provoquant ainsi un transfert d'eau vers la compresse grâce aux forces de rééquilibrages capillaire. Les ions (nitrates et césium) commencent donc à s'accumuler au niveau de la surface libre de la compresse jusqu'à leur recristallisation, une fois la concentration supérieure au seuil de solubilité atteinte. Ensuite, contrairement au système CE 1-12/EBV 65 μm , la formation de ces cristaux, au niveau de la surface libre, peut causer un bouchage des pores de la compresse KE 1-1 ($r_p \sim 0,5 \mu\text{m}$) qui sont bien plus petits que ceux de la compresse CE 1-12 ($r_p \sim 30 \mu\text{m}$). Ainsi, le front d'évaporation va commencer à se déplacer à l'intérieur de la compresse KE 1-1 causant d'une part, la diminution significative de la vitesse de séchage du système et d'autre part, la formation de nouveaux cristaux de plus en plus en profondeur

dans la compresse KE 1-1. De cette manière les cristaux se trouvent présents partout dans la compresse et le transport d'ions depuis le substrat devient limité par l'arrivée du front d'évaporation au niveau de l'interface. Ce phénomène permettrait donc d'expliquer la faible efficacité de décontamination obtenue avec la compresse KE 1-1 ainsi que la distribution relativement homogène du césium dans cette compresse.

Afin de vérifier la cohérence du mécanisme d'extraction proposé, nous utilisons par la suite une plus faible quantité de césium lors de la contamination préalable du substrat. Cela a pour effet de limiter le volume de cristaux formés lors du séchage et susceptibles de boucher les pores de la compresse KE 1-1.

V.3.b Effet de la concentration en Cs de la solution de contamination

Une plus faible quantité de césium ($m_i(Cs) = 93 \text{ mg}$ correspondant à une concentration de la solution contaminante de $0,01 \text{ mol/L}$) a été utilisée lors de la contamination de l'empilement. L'EBV $65 \text{ }\mu\text{m}$ contient donc initialement 10 fois moins de césium en comparaison avec les résultats présentés auparavant. De cette manière, nous espérons diminuer l'impact de la formation de cristaux lors du séchage du système sur le transport des contaminants depuis le substrat vers la compresse. De plus, cette configuration présente l'avantage de se rapprocher d'une configuration « réelle » dans laquelle la contamination se trouve en général à l'état de trace (faible contamination).

Des essais similaires à ceux présentés précédemment ont ainsi été réalisés (formulations et épaisseurs des compresses). Les efficacités de décontamination obtenues pour ces différentes configurations sont présentées Figure 130.

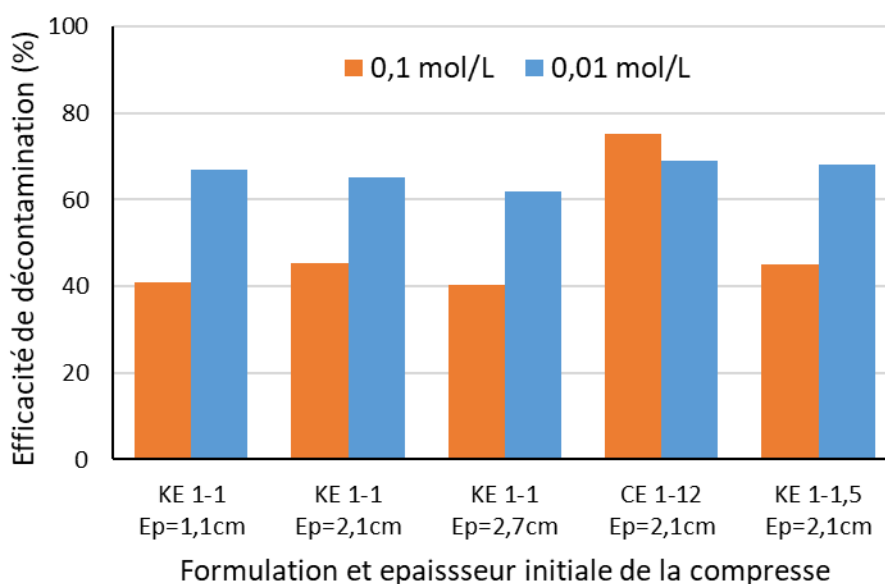


Figure 130 : Efficacités de décontamination pour les différents systèmes compresses/substrat étudiés.

Pour une contamination moins importante, l'efficacité de décontamination ($\sim 65 \%$) est similaire quel que soit le système, KE 1-1/EBV $65 \text{ }\mu\text{m}$ ou CE 1-12/EBV $65 \text{ }\mu\text{m}$, contrairement à ce que nous avons pu voir avec un substrat contenant une importante quantité de nitrate de

césium. Cette observation laisse penser que le mécanisme d'extraction des contaminants est identique pour ces deux systèmes. Nous pouvons aussi le voir à travers les courbes de séchage (Figure 131) qui montrent une variation similaire de l'évolution de la vitesse de séchage des deux systèmes dans le cas d'un substrat faiblement contaminé. En effet, le substrat contient initialement moins d'ions (césium et nitrate) dans sa structure poreuse. Ainsi, le volume de cristaux formés par reprécipitation (lors du séchage) est donc plus faible que dans le cas d'un substrat fortement contaminé. Le transport des contaminants depuis le substrat vers la compresse KE 1-1 n'est donc plus limité par le bouchage de ses pores et se fait donc manière similaire à la compresse CE 1-12. Ainsi, nous obtenons des efficacités de décontamination du même ordre de grandeur pour ces deux systèmes en accord avec le fait que les deux compresses KE 1-1 et CE 1-12 permettent de pomper le même pourcentage d'eau à partir du substrat (en l'absence de contaminants, voir IV.3.c).

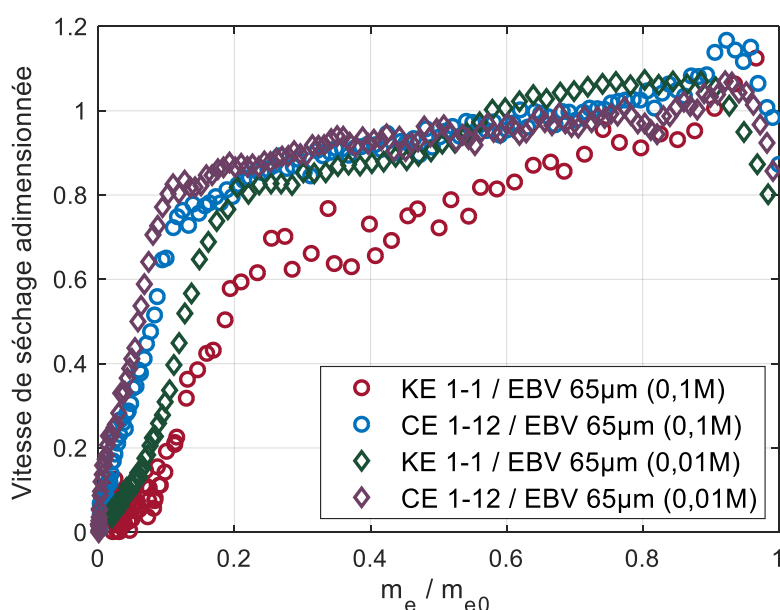


Figure 131 : Courbes de séchage des systèmes compresse/substrat pour différentes configurations.

V.4 Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, un substrat modèle (EBV 65 µm) est préalablement contaminé par un sel de nitrate de césium avant d'y appliquer différents types de compresse en vue de le décontaminer. L'efficacité du procédé de décontamination (dans son intégralité : imbibition + séchage) a alors été évaluée pour différentes configurations.

Tout d'abord, l'étude de cinétique de sorption du césium sur les billes de verre a montré un phénomène de sorption rapide (équilibre atteint en moins de 5 min) contrôlé par un échange d'ions entre le Cs et le Na. De plus, l'isotherme de sorption a montré que les billes de verre sont peu adsorbantes du Cs. En effet, la capacité maximale de sorption du césium sur les billes de verre est estimée à 0,6 mg/g. Cette étude a permis de choisir deux configurations pour la contamination préalable des substrats avant l'expérience de décontamination.

Une meilleure efficacité de décontamination a été obtenue avec la compresse à base de cellulose CE 1-12 dans le cas d'un substrat (EBV 65 μm) fortement contaminé en césium. En effet, cette dernière a permis d'extraire environ 75 % du césium initialement placé dans le substrat modèle contre seulement 43 % de césium extrait avec une compresse KE 1-1. Ce résultat n'est, dans un premier temps, pas intuitif puisque nous avons montré auparavant (Chapitre IV) que ces deux compresses permettent d'extraire environ 85 % de l'eau initialement présente dans le substrat en l'absence des contaminants. De plus, les études réalisées dans le domaine de dessalement (voir I.1.e.iii) affirment que la compresse doit posséder des pores plus petits que le substrat afin d'obtenir une meilleure efficacité d'extraction des sels [15][16]. Or, nous montrons ici que ces affirmations ne sont pas valides dans notre configuration. En effet, c'est la compresse CE 1-12, possédant initialement des pores de plus grande taille ($r_p \approx 30 \mu\text{m}$) que les pores du substrat ($r_p \approx 10 \mu\text{m}$), qui assure une meilleure extraction des contaminants. La compresse KE 1-1 quant à elle, malgré le fait de posséder des pores de plus petite taille ($r_p \approx 0,5 \mu\text{m}$) que ceux du substrat, donne une efficacité de décontamination plus faible. Ce comportement a été expliqué par le bouchage des petits pores de la compresse KE 1-1 suite à la formation de cristaux sur toute l'épaisseur de la compresse. Par conséquent, le transport de césium depuis le substrat vers la compresse KE 1-1 est limité par ce phénomène de bouchage (en particulier au niveau de l'interface) et l'efficacité de décontamination obtenue chute significativement. Dans le cas de la compresse CE 1-12, la formation de cristaux se fait principalement au niveau de la surface libre de la compresse et seuls les pores gros au niveau de cette surface risquent d'être bouchés. Par conséquent, le séchage du système est légèrement ralenti mais le transport de contaminant depuis le substrat vers la compresse n'est pas limité par ce phénomène.

Dans le cas d'un substrat (EBV 65 μm) faiblement contaminé en césium, le volume de cristaux formés lors du séchage est plus faible. De cette manière, on évite le bouchage des pores de la compresse KE 1-1 et l'efficacité de décontamination obtenue est similaire ($\approx 65\%$) pour les différents systèmes étudiés. En revanche, cette valeur d'efficacité laisse penser que le phénomène limitant le transport des contaminants pourrait, dans ce cas, provenir de la non solubilisation des ions susceptibles de rester adsorbés sur la surface des billes.

V.5 Références bibliographiques

- [1] Michel, C. Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs. Thèse. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*. (2015).
- [2] Abtahi, M., Fakhri, Y., Sarafraz, M., Keramati, H. et al. Removal of cesium through adsorption from aqueous solutions: a systematic review. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 6, p 96-106. (2018).
- [3] Volchek, K., & Miah, M., Kuang, W., DeMaleki, Z., Tezel, F.H. Adsorption of cesium on cement mortar from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. (2011).

- [4] Miah, M., Volchek, K., Kuang, W., Tezel, F.H. Kinetic and equilibrium studies of cesium adsorption on ceiling tiles from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 183. 712-7. (2010).
- [5] Li, K., Pang, X., Sorption of radionuclides by cement-based barrier materials. *Cement and Concrete Research*. 65. 52–57. (2014).
- [6] Kaminski, M., Mertz, C.J., Jerden, J., Kalensky, M., Kivenas, N., Magnuson, M. A case study of cesium sorption onto concrete materials and evaluation of wash agents: Implications for wide area recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7. (2019).
- [7] Huinink, H. P., Pel, L., Michels, M.a.J. How ions distribute in a drying porous medium : A simple model. *Physics of Fluids*, 14(4): 1389–1395, (2002).
- [8] Petković, J., Huinink, H., Pel, L., Kopinga, K., Hees, R.P.J. Salt transport in plaster/substrate layers. *Materials and Structures*. 40. 475-490. (2006).
- [9] Cornell, R.M. Adsorption of cesium on minerals : A review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - J Radioanal Nucl Chem*. 171. 483-500. (1993).
- [10] Sawhney, B.L. Selective Sorption and fixation of cations by clay minerals : a review. *Clays and minerals*. Vol. 20, pp. 93 - 100. (1971).
- [11] Wang, H. Feng, Q., Liu, K. The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. *Applied Clay Science*. Vol. 132 - 133, pp. 273 - 280. (2016).
- [12] Seck, M. D., Keita, E., Faure, P., Cavalié, P. et al. Subflorescence and plaster drying dynamics. *Chemical Engineering Science*, 148 :203–211. (2016).
- [13] Sghaier, N., Prat, M. Effect of Efflorescence Formation on Drying Kinetics of Porous Media. *Transport in Porous Media*, 80(3) :441–454. (2009).
- [14] Sato, H., Yui, M., Yoshikawa, H. Ionic Diffusion Coefficients of Cs⁺, Pb²⁺, Sm³⁺, Ni²⁺, SeO₄²⁻ and TcO₄⁻ in Free Water Determined from Conductivity Measurements. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 33. 950-955. (2012).
- [15] Pel, L., Sawdy, A., Voronina, V. Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, 59–67, (2010).
- [16] Bourguignon, E. Dessalement de matériaux poreux modèles par la méthode des compresses. *Thèse. Ecole des Ponts ParisTech*. (2009).

Conclusion générale & Perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'un projet ayant pour objectif de proposer un nouveau procédé de décontamination de matériaux poreux, et en particulier de matériaux cimentaires. L'orientation choisie repose sur l'étude d'un procédé de décontamination basé sur la technique de « compresses ». Cette méthode est principalement utilisée aujourd'hui dans le domaine de la restauration du patrimoine architectural. Elle consiste à appliquer une compresse (qui se présente sous la forme d'une pâte) sur la surface du matériau poreux à traiter. Dans un premier temps, l'eau de la compresse est transférée vers le matériau poreux (imbibition du substrat) permettant ainsi de solubiliser les sels initialement présents dans ses pores. Ensuite, l'eau du substrat est réabsorbée par la compresse, lors du séchage du système compresse/substrat, permettant ainsi de transporter les sels vers la compresse.

La transposition de ce procédé pour la décontamination nucléaire de matériaux cimentaires nécessite un travail de compréhension des mécanismes physiques qui contrôlent les différentes phases du procédé. En effet, la majorité des études réalisées dans le cadre du dessalement se focalise uniquement sur l'évaluation, au cas par cas, de l'efficacité de dessalement des compresses et peu de travaux se sont intéressés à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'opération. Par conséquent, nous avons utilisé des systèmes modèles, composés de compresses modèles (à base de kaolin ou de fibres de cellulose) appliquées sur la surface d'un substrat modèle (empilement de billes de verre), dans le but de comprendre le déroulement de ce procédé dans son intégralité, c'est-à-dire depuis l'application de la compresse sur le substrat jusqu'à l'évaluation de l'efficacité de décontamination. Un intérêt particulier a été porté aux transferts hydriques impliqués lors des différentes phases du procédé.

La démarche adoptée a donc consisté à décomposer notre étude en trois étapes.

Nous avons tout d'abord étudié la première phase du procédé de décontamination par compresse, à savoir l'imbibition d'un substrat modèle initialement sec à partir d'une pâte humide. Suite à l'application d'une compresse humide sur le substrat à décontaminer, cette dernière va lui transférer une partie de son eau permettant ainsi de solubiliser les contaminants présents dans ses pores. L'utilisation des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) a permis d'avoir accès à la distribution d'eau à l'intérieur de systèmes compresse/substrat tout au long du processus d'imbibition. Ainsi, le transfert d'eau depuis différentes formulations de compresses à base de kaolin vers des substrats modèles de différentes tailles de pores a pu être quantifié.

Les expériences réalisées ont permis de constater qu'un transfert d'eau efficace peut être assuré depuis une compresse vers un substrat même dans le cas où la taille des pores de la

comprime ($r_p \sim 0,5 \mu m$) est plus petite que celle des pores du substrat ($r_p \sim 10 \mu m$). En effet, ce phénomène est rendu possible grâce à la capacité de la compresse à se contracter sous l'effet des contraintes capillaires imposées par le substrat. Une partie de l'eau de la compresse peut ainsi être transférée au substrat, tout en conservant la compresse saturée. Ce résultat amène une nouvelle vision de la première phase du procédé puisqu'il est communément admis (dans le domaine de dessalement) que l'imbibition du substrat à partir d'une compresse nécessite que cette dernière possède des pores dont la taille est supérieure à ceux du substrat.

En fonction du système compresse/substrat étudié, la saturation en eau du substrat à la fin du processus d'imbibition peut être parfaite ($\Phi_{EBV} = 100\%$) ou partielle ($\Phi_{EBV} < 100\%$). Dans le cas d'une saturation partielle, nous avons constaté qu'une saturation plus importante du substrat peut être assurée en utilisant une couche de compresse plus épaisse ou encore une compresse moins concentrée en solide (kaolin dans notre cas). Nous avons montré par la suite que l'arrêt du processus d'imbibition est dû à l'atteinte d'un équilibre entre les contraintes capillaires imposées par le substrat (force motrice : inversement proportionnelle à la taille des pores du substrat) et la résistance de la compresse à la contraction (force résistante : proportionnelle à la contrainte seuil de la compresse). Il est important de souligner ici que ce résultat est primordial du point de vue de l'application de décontamination puisqu'il nous permet de prévoir la quantité d'eau qu'une compresse (dont les caractéristiques sont connues, en particulier sa contrainte seuil) pourrait transférer à un substrat dont la distribution de tailles des pores est connue. Ainsi, c'est cette quantité d'eau qui sera disponible pour solubiliser les contaminants présents dans le substrat.

Dans un second temps, nous avons étudié la deuxième phase du procédé de décontamination par compresse, à savoir le séchage de systèmes composés d'une compresse appliquée sur la surface d'un substrat modèle initialement saturé en eau. Les techniques d'IRM ont une nouvelle fois été utilisées pour suivre l'évolution de la distribution d'eau à l'intérieur des systèmes compresse/substrat tout au long du processus de séchage. De cette manière, nous avons pu décrire la dynamique de séchage de ces systèmes complexes et mettre en avant le rôle primordial des rééquilibres capillaires qui sont à l'origine du pompage de l'eau du substrat par la compresse.

Le séchage de deux différents systèmes a été étudié : une compresse à base de kaolin KE 1-1 appliquée sur un substrat modèle et une compresse à base de cellulose CE 1-12 appliquée sur le même substrat. Il est important de souligner que la distribution de la taille des pores est différente dans ces deux configurations. En effet, la compresse KE 1-1 possède des pores de taille inférieure ($\sim 0,5 \mu m$) aux pores du substrat ($\sim 10 \mu m$), contrairement à la compresse CE 1-12 qui possède des pores de plus grande taille ($\sim 30 \mu m$). Nous avons montré qu'environ 85 % de l'eau initialement présente dans le substrat est transférée vers la compresse lors du séchage et ce quel que soit le système. C'est, par conséquent, cette quantité d'eau qui sera disponible pour transporter les contaminants du substrat vers la compresse. Ce résultat amène des informations nouvelles sur le procédé puisqu'il est établi (dans le domaine de dessalement) que

la compresse doit posséder des pores de taille inférieure à ceux du substrat pour qu'elle puisse pomper son eau lors du séchage. Or, malgré sa taille de pore supérieure, nous montrons que la compresse CE 1-12 permet tout de même d'extraire une importante quantité d'eau du substrat. Ce phénomène est principalement assuré par les rééquilibrages capillaires qui dépendent de l'évolution de la forme des ménisques (lors de la désaturation du système) et non pas uniquement de la distribution de la taille des pores initiale.

Pour terminer ces travaux, nous avons évalué l'efficacité de décontamination obtenue avec nos systèmes modèles compresse/substrat suite à la contamination préalable du substrat. Les résultats obtenus ont montré qu'une compresse à base de cellulose CE 1-12 permettait une meilleure efficacité de décontamination ($\sim 75\%$) que la compresse KE 1-1 ($\sim 45\%$) dans le cas où le substrat est fortement contaminé (concentration en sels importante dans les pores de l'empilement de billes de verre). Cette différence de comportement peut être expliquée par l'impact de la recristallisation des sels contaminants lors du séchage des systèmes compresse/substrat qui est beaucoup plus important dans le cas de compresse KE 1-1 du fait de ses pores plus petits pouvant engendrer un phénomène de bouchage. L'extraction des contaminants depuis le substrat est alors limitée par le bouchage des pores de la compresse KE 1-1 suite à la formation de cristaux dans l'ensemble de sa structure poreuse. En revanche, dans le cas où le substrat est faiblement contaminé, nous obtenons la même efficacité de décontamination ($\sim 65\%$) avec les deux compresses. Nous évitons de cette manière le bouchage des pores de la compresse KE 1-1 et ce résultat laisse penser que le phénomène limitant le transport des contaminants pourrait, dans ce cas, provenir de la non solubilisation des ions susceptibles de rester adsorbés sur la surface des billes.

Pour conclure, les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis d'apporter des informations nouvelles sur le procédé de décontamination à l'aide de compresses et permettent en particulier de proposer une description complète des transferts hydriques ayant lieu lors des différentes phases du procédé : imbibition du substrat puis séchage des systèmes compresse/substrat. Nous avons par la suite observé que ces transferts hydriques peuvent être grandement impactés par la présence de contaminants dans le substrat. En effet, le transport des contaminants (initialement présents sous forme de sels) par advection et leur accumulation au niveau de la surface libre va engendrer leur recristallisation qui, en fonction de la taille des pores de la compresse et des conditions de séchage, peut ralentir grandement les transferts hydriques dans le système et limiter ainsi l'extraction des contaminants. Ces mécanismes d'extractions n'ont été qu'abordés dans le cadre de ce travail, mais les observations réalisées nous permettent de proposer deux pistes d'études futures, en fonction du niveau de contamination du substrat, dans le but de mieux expliquer les valeurs des efficacités de décontamination obtenus.

Dans le cas d'une forte contamination du substrat, il serait intéressant de pouvoir suivre à la fois la distribution d'eau et celle des contaminants dans le système tout au long du procédé de décontamination. Cela pourrait permettre de mieux analyser le transport des contaminants et

identifier ainsi leurs zones d'accumulations. De cette manière, une meilleure compréhension de l'impact du transport des contaminants et de la formation des cristaux sur l'efficacité de décontamination pourra être formulée. Nous pouvons donc imaginer une expérience de décontamination suivie par des techniques d'IRM. En revanche, cela devrait nécessiter le développement de séquences capables de quantifier la distribution de l'eau dans le système tout en indiquant précisément les zones d'accumulation des contaminants.

Dans le cas d'une faible contamination du substrat (contamination à l'état de traces notamment, plus représentative de la contamination nucléaire), l'intérêt devrait être porté sur l'étude des interactions physico-chimiques entre le contaminant et le substrat. En effet, l'efficacité de décontamination peut être limitée, dans ce cas, par la non désorption des contaminants qui pourrait être susceptibles de rester adsorbés sur la structure solide du substrat. Nous pouvons donc imaginer de nouvelles expériences en remplaçant l'eau Milli-Q® utilisée dans la formulation des compresses par une autre solution (acide, basique...) qui permettrait de corroder la surface des billes sur les premiers microns et donc de faciliter la solubilisation des contaminants.

Plus globalement, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse constituent le point de départ pour, par la suite, transposer ce procédé de décontamination aux matériaux cimentaires, qui sont bien plus complexes que les matériaux modèles utilisés jusqu'ici. En effet, les matériaux cimentaires possèdent une distribution de taille de pores assez large et non pas uniquement une seule taille de pores (cas du substrat modèle). Ainsi, l'utilisation d'un matériau poreux modèle à porosité multiple pourrait être envisagée dans un premier temps pour mieux comprendre le déroulement du procédé dans cette configuration. Cela permettrait ainsi de se rapprocher de l'application réelle. En revanche, cela ne permettrait toujours pas de prendre en considération la complexité des interactions physico-chimiques entre les contaminants et les différentes phases solides des matériaux cimentaires. Ces interactions dépendent notamment de l'espèce chimique du radionucléide considéré ainsi que de la nature du ciment et des granulats composant les matériaux cimentaires. Ainsi, les études futures devront veiller à prendre en compte ces interactions ciment-contaminant en vue d'anticiper les réactions de sorption et désorption.

Annexe 1 : Protocole de dissolution d'une compresse à base de kaolin

A.1 Protocole de dissolution d'une compresse à base de kaolin

Le césium compris dans les compresses à base d'argile ne peut pas être relargué facilement lors d'une simple remise en suspension dans de l'eau. En effet, les ions Cs^+ provoquent lors de leur adsorption une déshydratation suivie d'un resserrement de l'espace interfoliaire qui va favoriser leur fixation quasi-définitive [1][2]. De ce fait, une méthode de dissolution d'argile inspirée des travaux de Wang et al. [3] été étudiée. Il s'agit d'un procédé de dissolution basé sur une lixiviation basique puis acide en passant par des lavages à l'eau et qui garantit un taux de dissolution proche de 100%.

Afin de tester la validité de cette méthode de dissolution, 2,5 g de kaolin ont été contaminés par imbibition avec 8 mL d'une solution contaminée au césium à 0,1M. On laisse ensuite évaporée la solution pendant 10 jours. La poudre de kaolin sèche est alors récupérée puis ajoutée à une solution d'hydroxyde de sodium à 4 mol.L⁻¹ (62,5 mL). Le mélange est placé dans un four et porté à 227 °C pendant 2 heures dans une bombe hydrothermale. Le résidu issu de la lixiviation est récupéré, rincé à l'eau puis séché dans une étuve à 40 °C pendant 12 heures. Le matériau sec est ensuite mélangé à une solution d'acide chlorhydrique à 2,4 mol.L⁻¹ dans un erlenmeyer. Le mélange résultant est placé sous agitation et chauffé pendant 30 minutes à 40 °C puis le résidu obtenu est rincé à l'eau. Cette étape de lixiviation acide permet finalement de dissoudre la quasi-totalité du résidu. Les solutions issues de chaque étape de dissolution sont alors conservées individuellement et analysées par SAA afin de déterminer la quantité de Cs qui a été récupérée lors de chacune de ces étapes.

La quantité de matière de césium présente au sein de la poudre d'argile sèche utilisée pour la dissolution a été mesurée à $n_{\text{Cs initiale}} = 7,84 * 10^{-4} \text{ mol}$ (analyse par SAA de la solution d'imbibition). Le taux de récupération de la dissolution est calculé selon l'équation :

$$T_{r \text{ dissolution}} = \frac{m_{\text{Cs finale}}}{m_{\text{Cs initiale}}} \times 100$$

Les résultats obtenus sont présentés Tableau 10.

Solution analysée	Quantité de Cs récupérée $n_{Cs\ finale}$ (mol)	$T_r\ dissolution$ (%)
NaOH	$4,76 * 10^{-4}$	60,77
1 ^{er} lavage à l'eau	$9,26 * 10^{-5}$	11,81
HCl	$2,12 * 10^{-4}$	26,99
2 nd lavage à l'eau	$5,68 * 10^{-6}$	0,72
	$\Sigma = 7,86 * 10^{-4} \text{ mol}$	$\Sigma = 100,29\%$

Tableau 10 : Quantité de césium récupérée dans chaque solution issue de la dissolution de l'argile

Après dosage du césium dans toutes les solutions provenant de la dissolution, on obtient une quantité de césium finale $n_{Cs\ finale} = 7,86 * 10^{-4} \text{ mol}$ ce qui correspond à 100 % de récupération (la quantité de césium finale supérieure à la quantité initiale étant due aux incertitudes liées à la mesure de la SAA et aux erreurs de dilution). On peut donc considérer que cette méthode de dissolution d'argile contaminée est efficace et permet de récupérer tout le césium contenu dans les feuillets.

Références :

- [1] M. Cornell, R. (1993). Adsorption of cesium on minerals : A review. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - J RADIOANAL NUCL CHEM. 171. 483-500. 10.1007/BF02219872.
- [2] B.L. Sawhney. Selective Sorption and fixation of cations by clay minerals : a review. Clays and minerals. Vol. 20, pp. 93 - 100.
- [3] H. Wang, Q. Feng, K. Liu. The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. Applied Clay Science. 2016, Vol. 132 - 133, pp. 273 - 280.

Résumé : Développement d'un procédé super-absorbant pour la décontamination nucléaire en profondeur de matériaux poreux.

Dans le cadre des opérations de démantèlement d'installations nucléaires, diverses opérations de décontamination sont nécessaires. Une des problématiques principales rencontrées concerne la décontamination des matériaux cimentaires du fait de l'incorporation des contaminants dans leurs structures poreuses. Dans ce travail, nous étudions la possibilité d'utiliser un procédé de décontamination de matériaux cimentaires basé sur la méthode de « compresses » qui est principalement utilisée de nos jours pour le dessalement des bâtiments. L'adaptation de cette technique passe d'abord par l'étude des mécanismes physiques qui contrôlent les différentes phases du procédé. Pour ce faire, nous utilisons des systèmes modèles, composés de compresses (pâtes formulées à base de kaolin ou de fibres de cellulose) appliquées sur la surface d'un substrat modèle (empilement de billes de verre), dans le but de comprendre le déroulement du procédé dans son intégralité, et en particulier les transferts hydriques impliqués. Des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique sont donc utilisées pour suivre la distribution de l'eau à l'intérieur de ces systèmes fournissant ainsi des informations originales très complètes. La démarche adoptée consiste à décomposer notre étude en trois axes. Tout d'abord, nous montrons que l'imbibition du substrat à partir de la compresse est rendu possible grâce à sa capacité à se contracter sous l'effet des contraintes capillaires imposées par le substrat. L'état d'équilibre atteint à la fin du processus d'imbibition peut ainsi être contrôlé en ajustant les caractéristiques de la compresse. Ensuite, nous décrivons les différents mécanismes observés lors du séchage de systèmes compresses/substrat en fonction de leur distribution de tailles des pores. Nous montrons que l'extraction d'une grande partie de l'eau (~ 85 %) du substrat par une compresse est assurée par les rééquilibres capillaires qui permettent une désaturation homogène et simultanée des deux composants du système jusqu'à de très faibles saturations. Enfin, le procédé de décontamination du substrat (initialement contaminé en césium inactif) est évalué pour différents systèmes. Nous montrons que la formation des cristaux de sel (nitrate de césium) lors du séchage des systèmes compresse/substrat peut, dans certaines configurations, limiter le transport des contaminants depuis le substrat vers la compresse diminuant ainsi son efficacité de décontamination.

Mots-clés : décontamination nucléaire, milieux poreux, compresses, imbibition, séchage, transport, IRM.

Abstract: Development of a super absorbent process for nuclear decontamination of porous materials.

Within the framework of decommissioning of nuclear facilities, various decontamination operations are required. One of the main issues is the decontamination of cementitious materials due to the incorporation of contaminants into their porous structures. Throughout this project, we study the possibility of using a process for decontaminating cementitious materials based on the "poultice" method, which is mainly used nowadays for desalination of buildings. Such a technical adaptation first requires a meticulous study of physical mechanisms that control the different phases of the process. For that aim, we use model systems, composed of poultices (based on kaolin or cellulose fibers) applied to the surface of a model substrate (glass beads packing) in order to understand the whole process, and in particular the water transfers involved. Magnetic Resonance Imaging techniques are therefore used to monitor water distribution within these systems, and provide complete original information. Our approach consists in breaking down our study into three axes. First, we study substrate imbibition from a wet poultice. We show that liquid can invade the substrate even if it has a larger pore size than the poultice. The imbibition process stops when the capillary pressure in the substrate balances the stress needed to further contract the poultice. This in particular means that the liquid penetration in a porous medium from a poultice may be controlled by adjusting the poultice characteristics. Then, we provide the detailed drying mechanisms of initially saturated systems depending on their pore size distribution. We show that poultice can extract a large part (~ 85 %) of substrate liquid thanks to capillary equilibration processes that allow both media to desaturate homogeneously and simultaneously up to the very last stages of drying. Finally, decontamination efficiency of substrates initially contaminated by inactive cesium is evaluated. We show that salt crystals (cesium nitrate) growing during the system poultice/substrate drying can, in some configurations, limit contaminants transport from the substrate to the poultice and thus reduce the decontamination efficiency.

Keywords : Nuclear decontamination, porous media, poultices, imbibition, drying, transport, MRI.