



HAL
open science

Des milieux polyphasiques aux milieux complexes

Fabien Cherblanc

► **To cite this version:**

Fabien Cherblanc. Des milieux polyphasiques aux milieux complexes. Sciences de l'ingénieur [physics].
Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. tel-00449852

HAL Id: tel-00449852

<https://theses.hal.science/tel-00449852>

Submitted on 22 Jan 2010

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.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2
– Sciences et Techniques du Languedoc –

MÉMOIRE D'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Présenté par

FABIEN CHERBLANC

DES MILIEUX POLYPHASIQUES
AUX MILIEUX COMPLEXES

Soutenue publiquement le 5 décembre 2008 devant le jury composé de :

Mme	Azita AHMADI-SÉNICHAULT	Professeur de l'ENSAM TREFLE - Bordeaux	Présidente
MM	Jean-Claude BÉNET	Professeur de l'Université Montpellier 2 LMGC - Montpellier	Examinateur
	André CHRYSOCHOOS	Professeur de l'Université Montpellier 2 LMGC - Montpellier	Examinateur
	Olivier COUSSY	Directeur de Recherche LCPC Institut Navier - Marne la Vallée	Rapporteur
	Benoît JAILLARD	Directeur de Recherche INRA Sup'Agro - Montpellier	Rapporteur
	Marc PRAT	Directeur de Recherche CNRS IMFT - Toulouse	Rapporteur

Remerciements

Olivier Coussy, Benoît Jaillard et Marc Prat m'ont fait un grand honneur en acceptant de rapporter sur ce manuscrit. Je tiens à les remercier sincèrement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour la pertinence des discussions scientifiques qu'ils ont suscitées lors de la soutenance.

Je suis particulièrement touché que mon jury ait été présidé par Azita Ahmadi-Sénichault. Sa présence m'a accompagné aux étapes charnières de mon parcours et je suis ravi à l'idée de me retrouver à côté dans un jury et non plus en face. J'adresse une profonde reconnaissance à André Chrysochoos qui m'a réservé un choix de questions "décapantes", certaines n'ont pas fini de bercer mes rêves les plus entropiques. Je remercie chaleureusement Jean-Claude Bénét pour m'avoir initié aux mystères de la thermodynamique. Sa croisade pour la réhabilitation du potentiel chimique a trouvé un nouveau pèlerin.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes qui ont participé à leur manière à ce travail. Je pense aux étudiants que j'ai eu le plaisir d'encadrer (Jérôme, Fabien, Jennifer, Anne-Laure, Basile, François, Mamadou, Samuel, Guillaume, Alejandra, Mike) comme à ceux avec qui j'ai pu échanger au hasard des couloirs (Ali, Jean-Yves, Frédéric, Vincent, Simon). Il y a 8 ans, l'équipe « Couplages en Milieux Hétérogènes » m'accueillait (Albert, Bruno, Christian, Gilles, Gérard, Saïd) et je désire à mon tour exprimer ma sympathie à l'égard des nouveaux (Dominique et Pascale). J'ai partagé un entrain constant à nos collaborations et souhaite une bonne route à chacun. Les collègues Burkinabé (François Zougmoré et Jean Kouliadiati) et en particulier Bétaboalé Naon ravivent mon enthousiasme à élargir nos projets vers d'autres horizons. Les montages expérimentaux présentés dans ce travail n'auraient pas vu le jour sans la convivialité et la bienveillance de toute l'équipe de la halle (Alain, Gilles, Gérard, Yves). Ces mots vont également à Reine sans qui tout ce petit monde aurait bien du mal à s'organiser, même pour boire un café. Au delà de l'équipe, je suis très reconnaissant du soutien des membres du « Laboratoire de Mécanique et Génie Civil » et je les en remercie vivement.

Après cette année de navigation par gros temps, je pense bien sûr à Marine toujours prête à maintenir le cap malgré les rafales et les tempêtes.

Table des matières

<i>Dossier Personnel</i>	6
1 Curriculum Vitae	9
1.1 Formation	10
1.2 Activités d'enseignement	10
1.3 Responsabilités administratives et collectives	12
1.4 Collaborations	14
2 Synthèse des activités de recherche et d'encadrement	17
2.1 Itinéraire et activités scientifiques	17
2.2 Activités d'encadrement	19
2.3 Publications – Communications	26
 <i>Dossier de Recherche</i>	 31
Introduction	33
3 La complexité des milieux étudiés	37
3.1 Présentation des milieux étudiés	37
3.1.1 Les matériaux géologiques	37
3.1.2 Les matériaux d'origine biologique	38
3.2 Le rôle des interfaces dans le comportement des milieux complexes	41
3.2.1 Description microscopique de quelques interfaces	41
3.2.2 Analyse macroscopique des effets d'interface : le potentiel chimique	43
3.2.3 Techniques de mesures	43
3.2.4 Intérêt de ce point de vue	46
3.3 Différentes approches de modélisation	47
3.3.1 Les méthodes de changement d'échelle	48
3.3.2 La mécanique des « milieux granulaires »	50
3.3.3 L'approche phénoménologique	51
3.3.4 Les différences entre les points de vue	52
4 Transferts en phases fluides	55
4.1 Transport dispersif en milieux hétérogènes	55
4.1.1 Développement de différents modèles macroscopiques	56
4.1.2 Application aux milieux nodulaires	57
4.1.3 Vers l'étude des milieux géostatistiques	58
4.2 Approche thermodynamique macroscopique	60
4.2.1 Écriture des bilans	60
4.2.2 Les dissipations et les phénomènes de transfert	62

4.3	Études de quelques phénomènes élémentaires	63
4.3.1	Phénomènes électrocinétiques	63
4.3.2	Changement de phase dans les sols hygroscopiques	65
4.4	Un exemple d'application aux transferts d'eau en zone aride	68
4.4.1	Modélisation des phénomènes de transfert	69
4.4.2	Identification des mécanismes prépondérants	70
4.5	Perspectives	71
4.5.1	Les mécanismes élémentaires	71
4.5.2	Comment enrichir la modélisation des interfaces	72
4.5.3	Applications en science des sols pour l'environnement	73
5	Vers le couplage avec le comportement mécanique	75
5.1	Quelques comportements poro-mécaniques	75
5.1.1	Le gel d'Agar-Agar	75
5.1.2	L'annulus fibrosus	78
5.2	Prise en compte des forces capillaires	81
5.2.1	Modélisation locale d'un joint capillaire	81
5.2.2	Études numérique et expérimentale d'un assemblage compact	82
5.3	Effets de quelques interactions multi-physiques	84
5.3.1	Déformations induites par un gradient électrique	84
5.3.2	Déformations induites par un gradient chimique	86
5.4	Perspectives	87
5.4.1	Déformations sous sollicitations mécanique, électrique et chimique	87
5.4.2	Vers la modélisation du fonctionnement des organes biologiques : le disque intervertébral	87
	Conclusion	91
	Bibliographie	93
	<i>Principales Publications</i>	101
[A10]	Soulié F., El Youssoufi M.S., Cherblanc F., Saix C. (2006) Capillary cohesion and mechanical strength of polydisperse granular materials, <i>European Physical Journal E</i> , vol. 21, 349–357.	103
[A11]	Cherblanc F., Ahmadi A., Quintard M. (2007) Two-domain description of solute transport in heterogeneous porous media : comparison between theoretical predictions and numerical experiments, <i>Advances in Water Resources</i> , vol. 30, 1127–1143.	115
[A13]	Lozano A.L., Cherblanc F., Cousin B., Bénét J.-C. (2008) Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils, <i>European Journal of Soil Sciences</i> , vol. 59, 939–949.	135
[A14]	Chammari A., Naon B., Cherblanc F., Cousin B., Bénét J.-C. (2008) Drying kinetic analysis using macroscopic non equilibrium between liquid water and vapor, <i>Drying Technology</i> , vol. 26, 836–843.	149
[A16]	Cherblanc F., Boscus J. Bénét J.-C. (2008) Electro-osmosis in gel - Application to Agar-Agar, <i>Comptes Rendus de Mécanique</i> , vol. 336, 782–787.	159

Dossier Personnel

Chapitre 1

Curriculum Vitae

Fabien Cherblanc

Né le 29 mars 1973 à l'Arbresle (Rhône)

Adresse : L.M.G.C - Cc 048
Université Montpellier 2
Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier Cedex

Tel : (+33) 04-67-14-96-39
Fax : (+33) 04-67-14-45-55
Mél : chb@lmgc.univ-montp2.fr

Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2, depuis le 1^{er} septembre 2000.

Enseignement : IUT de Nîmes, Département Génie Mécanique et Productique,
Recherche : Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, UMR CNRS 5508.

1.1 Formation

1999–2000 Stage post-doctoral dans le département « Petroleum Engineering »
Université de Stanford, Californie, USA.

1996-1999 Doctorat de Mécanique, université Bordeaux 1.
Réalisé au L.E.P.T., UMR CNRS 8508 (Laboratoire Énergétique et Phénomènes de Transfert).
Titre : « Étude du transport miscible en milieux poreux hétérogènes :
Prise en compte du non-équilibre. »
Financé grâce à une bourse AMN (Allocataire Moniteur Normalien).
Encadré par Azita Ahmadi (MdC) et Michel Quintard (DR CNRS).
Soutenu le 2 juillet 1999.

1995-1996 DEA de Mécanique, option Fluides, Université Bordeaux 1.
Réalisé au L.E.P.T., UMR CNRS 8508 (Laboratoire Énergétique et Phénomènes de Transfert).
Titre : « Dispersion en milieux poreux :
Prise en compte des hétérogénéités à grande échelle. »
Encadré par Michel Quintard (DR CNRS)
Soutenu le 3 juillet 1996.

1994-1995 Agrégation de Mécanique (rang : 1^{er}).
École Normale Supérieure de Cachan.

1992-1994 Licence et Maîtrise de Technologie Mécanique.
École Normale Supérieure de Cachan.

1990-1992 Classes Préparatoires Technologiques.
Lycée « La Martinière Momplaisir », Lyon.

1989-1990 Baccalauréat série E.
Lycée « Edouard Branly », Lyon.

1.2 Activités d’enseignement

Les enseignements dispensés durant mon monitorat à l’université Bordeaux 1 (1996-1999) sont anecdotiques et ne seront pas développés dans ce document. Ainsi, les activités présentées ici ne retracent que les enseignements effectués depuis mon recrutement à l’université Montpellier 2 en septembre 2000.

Ces activités d’enseignement sont présentées par ordre d’importance en terme de volume horaire, mais aussi en terme d’investissement personnel. Elles s’articulent autour de la mécanique théorique et ont été dispensées devant des publics variés, essentiellement dans le cadre de formations “professionnalisantes” (DUT, formation d’ingénieur par alternance).

D’un point de vue pédagogique et dans le contexte du DUT, le cours de mécanique se situe à l’interface entre le cours de mathématiques (perçu par les étudiants comme la “bête noire”) et les applications technologiques (bureau d’études, pré-dimensionnement de systèmes mécaniques, ...). Bien souvent, on constate un isolement de l’enseignement des mathématiques, car dans les disciplines scientifiques (mécanique, dimensionnement des structures, ...), les notions trop complexes sont contournées pour simplifier le travail de l’étudiant (et surtout de l’enseignant!). Ainsi, dans mon approche pédagogique, deux aspects ont reçu une attention particulière :

- Développer une porosité avec les mathématiques en donnant une représentation géométrique ou matérielle de certaines notions abstraites et complexes (tenseur, application linéaire, matrice, tenseur, intégrales multiples, équations différentielles, ...).
- Ancrer le cours sur des fondations technologiques, en proposant des exercices d'application qui s'inspirent toujours de systèmes réels et pour lesquelles une phase de modélisation est nécessaire avant l'étude mécanique.

Les différents modules dans lesquels je suis intervenu sont listés ci-dessous.

Mécanique des solides indéformables

Public : 1^{ère} et 2^{ème} année de DUT

Volume horaire par étudiant : 64 heures en 1^{ère} année, 62 heures en 2^{ème} année

Contenu : Notions vectorielles et torsorielles, Modélisation cinématique des mécanismes, Statique, Cinématique, Géométrie des masses, Dynamique, Énergétique.

Remarque : Il n'y a pas de cours magistral en 1^{ère} année et les notions fondamentales sont données en TD. Par contre, j'ai choisi de réintroduire un cours magistral en 2^{ème} année afin d'habituer les étudiants à cette forme d'enseignement, particulièrement nécessaire pour ceux qui poursuivront leurs études à l'issue du DUT.

Suivant la mode du "tout numérique", plusieurs TP ont été créés utilisant des logiciels de simulation dynamique (CosmosMotion, Pro/Mechanica), mais la nécessité de revenir à une pédagogie basée sur la manipulation physique se fait maintenant ressentir.

Mécanique des fluides

Public : 3^{ème} année de formation d'ingénieur (Fabrication et Qualité des Structures Chaudronnées)

Volume horaire par étudiant : 30 heures

Contenu : Propriétés des fluides, Équations générales en mécanique des fluides, Statique et dynamique des fluides, Pertes de charges, Théorie de la couche limite, Écoulement des fluides compressibles.

Thermodynamique

Public : 3^{ème} année de formation d'ingénieur (Fabrication et Qualité des Structures Chaudronnées)

Volume horaire par étudiant : 20 heures

Contenu : Propriétés thermodynamiques de la matière, Premier et second principe, Applications aux machines thermiques.

Thermodynamique des Processus Irréversibles - Applications en Sciences des Sols

Public : 3^{ème} année d'école d'ingénieur (Polytech' Montpellier), DEA de Physique Appliquée de l'université de Ouagadougou

Volume horaire par étudiant : 30 heures

Contenu : Rappels de thermodynamique, Modélisation thermodynamique des milieux poreux, Écriture des dissipations, Développement des relations phénoménologiques dans le cadre de la TPI linéaire.

Techniques de macroscopisation

Public : DEA de Mécanique de l'université Montpellier 2

Volume horaire par étudiant : 10 heures

Contenu : Principes et généralités sur les techniques de macroscopisation, Méthode de Prise de Moyenne Volumique, Application à la dispersion hydrodynamique en milieux poreux.

Transferts en milieux poreux

Public : Mastère 2, option "Recherche" de l'université Montpellier 2

Volume horaire par étudiant : 6 heures de TP

Contenu : Écoulement visqueux dans un tube capillaire, Mesure de la perméabilité d'un milieu poreux, Analyse du comportement poro-élastique d'une mousse.

Remarque : Le mastère "Recherche" s'articule autour de trois modules : Modélisation, Simulation, Expérimentation. Dans le module "Expérimentation", nous proposons trois TP pour appréhender les principaux phénomènes de transfert en milieux poreux.

Biomécanique cardio-vasculaire

Public : 1^{ère} année de licence de l'université Montpellier 2

Volume horaire par étudiant : 4 heures

Contenu : Propriétés du sang, Écoulement dans une artère, Caractéristiques du réseau cardio-vasculaire.

Remarque : Ce cours s'intègre dans un module de découverte de la Biomécanique, proposé aux étudiants en 1^{ère} année universitaire toutes filières confondues.

1.3 Responsabilités administratives et collectives

Qu'elles soient liées à l'enseignement ou à la recherche, les tâches administratives constituent une part importante du travail quotidien d'un enseignant-chercheur. Elles sont nécessaires au bon fonctionnement de nos institutions, et m'ont permis d'avoir une vision plus large de l'organisation de l'université, des enjeux comme des possibilités offertes. Elles se découpent naturellement entre la recherche à Montpellier et l'enseignement à Nîmes.

Sur les aspects "Recherche", je suis membre élu de la Commission de Spécialistes de l'Université Montpellier 2 en 60^{ème} section depuis 2004. J'ai ainsi pu participer à plusieurs commissions d'audition et de recrutement de Maîtres de Conférences en 2006 et 2007.

D'autre part, je suis membre élu au Conseil de Laboratoire du L.M.G.C. depuis 2006.

Cependant, la plus grande partie des tâches administratives se déroulent à Nîmes. Dans ce cadre, je suis directeur des études en charge des emplois du temps, des vacataires et de la pédagogie au département Génie Mécanique et Productique de l'IUT de Nîmes depuis la rentrée 2003. Ce rôle (particulièrement "énergivore") recouvre en premier lieu la constitution de l'emploi du temps de chaque semestre et son suivi hebdomadaire, car les modifications sont nombreuses. De plus, entre 20 et 25 vacataires extérieurs interviennent dans la formation, le directeur des études se trouve être l'interlocuteur idéal pour faire l'interface avec les autres enseignants. Enfin, cette position permet d'avoir une vue d'ensemble d'un point de vue pédagogique, en particulier concernant la répartition des enseignements entre les modules.

A ce titre, le nouveau PPN (Programme Pédagogique National) nous a été transmis il y a 3 ans, dans lequel d'importantes modifications structurelles et organisationnelles étaient prévues.

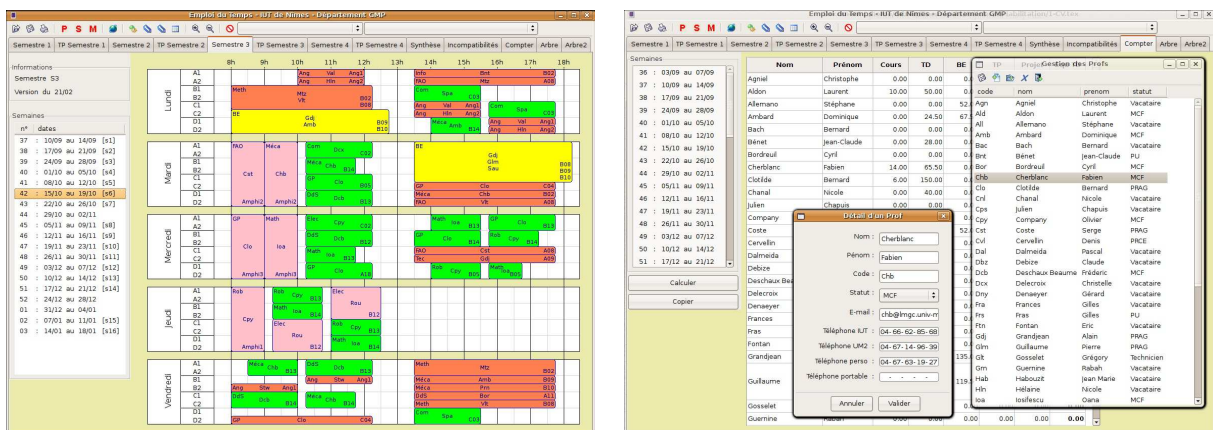


FIG. 1.1 – Captures d’écran du logiciel de gestion de l’emploi du temps à l’IUT de Nîmes.

Cependant, les IUT jouissent d’une certaine indépendance et de possibilités d’aménagement du PPN en fonction des spécificités régionales et des équipements disponibles. Je me suis retrouvé dans la position privilégiée pour coordonner la restructuration de la pédagogie, le découpage des heures dans les différents modules, la mise en place d’une nouvelle organisation des semestres, et surtout le suivi et le contrôle afin de respecter, d’une part le PPN, mais aussi le budget global alloué pour l’enseignement.

Concernant la gestion de l’emploi du temps, plusieurs facteurs récents ont conduit à sa complexification :

- l’augmentation du nombre de formations annexes supportées par le département au niveau des enseignants et des locaux (4 Licences Pro dont 3 en alternance et une formation d’ingénieur en alternance) ;
- le découpage du nouveau PPN en modules de taille variable qui ne couvrent pas un semestre entier font que l’emploi du temps hebdomadaire change chaque semaine ;
- les emplois du temps de plus en plus chargés des enseignants-chercheurs et la nécessité de réduire au maximum les allers et retours entre Nîmes et Montpellier.

Ainsi, une gestion manuelle de l’emploi du temps ne devenait plus compatible avec ces nouvelles contraintes en perpétuelles évolutions. J’ai choisi de développer un outil informatique écrit en python et basé sur la librairie graphique wx pour m’aider dans cette tâche quotidienne. Les fonctions principales sont :

- gestion de bases de données concernant les enseignants, les salles et les modules ;
- construction graphique de l’emploi du temps en « glisser/déposer » ;
- prise en charge de contraintes spécifiques concernant les enseignants et les salles ;
- vérification à la volée des incompatibilités de salle ou d’enseignant ;
- impression pour l’affichage de l’emploi du temps hebdomadaire ;
- comptabilité du nombre d’heures effectuées par enseignant, par étudiant, par module, par salle, etc. ;
- mise en ligne des modifications via un serveur FTP ;

Cet outil assure la diffusion immédiate de l’information pour garantir une flexibilité d’adaptation aux aléas quotidiens (3 à 4 modifications quotidiennes de l’emploi du temps pendant le mois de septembre). Les conflits entre les différentes versions sont évitées, et chacun (enseignants et étudiants) peut consulter l’emploi du temps depuis n’importe quel endroit (dans le monde!).

1.4 Collaborations

J'ai été le coordinateur Nord d'un projet de coopération Nord-Sud financé par le programme CORUS (COopération pour la Recherche Universitaire et Scientifique) du Ministère des Affaires Étrangères et géré par l'IRD (Institut de Recherche pour le Développement). Il impliquait le L.M.G.C en France et les universités de Ouagadougou et de Bobo-Dioulasso au Burkina-Faso. Ce projet, déposé auprès de l'IRD en mars 2002, a été soutenu à hauteur de 45 k€ sur la période allant du 1^{er} janvier 2005 au 31 juin 2008. L'objectif visait à transférer des compétences fondamentales en « sciences des sols » vers des équipes de recherche du Burkina-Faso autour d'une problématique régionale concernant la gestion des ressources en eau en zone aride.

Les actions principales ont été :

- la création d'une option « Sciences des Sols » au sein du DEA de Physique Appliquée de l'université de Ouagadougou ;
- la remise en état de locaux et l'équipement d'un laboratoire de recherche sur le site de l'université de Bobo-Dioulasso : le GERME&TI (Groupe d'Etude et de Recherche sur la Mécanique, l'Energétique et les Techniques Industrielles) ;
- la dispense de séminaires de formation destinés aux chercheurs impliqués dans le GERME&TI ;
- l'encadrement de deux thèses autour des problèmes de transfert (eau et pesticide) dans les sols arides.

Un des problèmes récurrents de l'enseignement supérieur au Burkina-Faso est le contraste entre des besoins d'enseignants grandissants car le nombre d'étudiants augmente chaque année, et le peu de candidats potentiels pour occuper les postes existants de Maître-Assistant. En effet, la création d'un 3^{ème} cycle universitaire étant très récente, la majorité des étudiants voulant poursuivre leurs études doivent aller préparer leur doctorat à l'étranger, une partie d'entre eux ne revient pas au Burkina-Faso. Ainsi, la volonté de ce projet est de former une équipe de recherche de 3-4 personnes, basée à Bobo-Dioulasso dans les locaux du GERME&TI, ayant l'autonomie scientifique suffisante pour former sur place des enseignants-chercheurs.

Le projet CORUS étant arrivé à son terme, les perspectives sont nombreuses, motivées par la dynamique locale de jeunes chercheurs qui veulent s'investir dans cette coopération. L'une d'elles vise à développer sur le site de Bobo-Dioulasso une aire d'essai instrumentée pour l'étude des transferts d'eau dans les couches superficielles du sol. Ce travail s'appuie sur un nouvelle thèse autour du thème « Capteurs et Instrumentations » qui débutera en 2009 et se déroulera sur le site de Bobo-Dioulasso. En parallèle, un nouvel axe de travail est envisagé pour s'intéresser au séchage et à la conservation des produits locaux par des techniques de déshydratation osmotique.

Depuis 2 ans, les actions de recherche sur la « Mécanique du Vivant », et plus spécifiquement sur le fonctionnement du disque intervertébral se font dans le cadre d'une collaboration impliquant :

- l'équipe « Biomécanique » de l'I.M.F.T. (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse) UMR CNRS 5502,
- le CHU Purpan de Toulouse,
- l'hôpital des enfants de Toulouse,
- L'École Nationale Vétérinaire de Lyon.

Ce panel varié de compétences permet d'envisager un programme de recherche basé sur 3 modèles : un modèle animal, un modèle humain et un modèle numérique.

Ce projet a été soutenu par le CNRS via un PEPS (Projet Exploratoire Pluridisciplinaire) en avril 2007, puis a reçu le support du Conseil Scientifique de l'université Montpellier 2 dans le cadre de la structuration des pôles de compétences et d'une action spécifique « Bio-X ». Ceci a logiquement conduit à déposer une demande de financement auprès de l'ANR en février 2008.

Dans le cadre de la thèse de A. Ramirez, en co-tutelle entre l'université Montpellier 2 et l'université de Vera-Cruz (Mexique), une collaboration a été amorcée en septembre 2007 entre le L.M.G.C., l'Instituto Tecnológico de Vera-Cruz et le CIRAD. Le projet scientifique s'intéresse à l'amélioration de la qualité du café lors de l'opération de séchage.

Enfin, je suis impliqué dans un Groupe de Recherche « Couplages multi-physiques & multi-échelles en mécanique géo-environnementale » (GdR MeGe), créé à l'automne 2007. Je participe plus particulièrement à l'axe de travail « Transferts et couplages poro-mécaniques dans les géomatériaux », pour lequel je suis un des animateurs scientifiques.

Chapitre 2

Synthèse des activités de recherche et d'encadrement

2.1 Itinéraire et activités scientifiques

Ma découverte des milieux poreux a débuté durant ma thèse au L.E.P.T. (Laboratoire Energétique et Phénomènes de Transfert) à l'université Bordeaux 1 encadré par Azita AHMADI et Michel QUINTARD. L'une des activités de ce laboratoire consiste à mettre en place des modélisations macroscopiques des transferts dans des milieux hétérogènes à l'aide de la méthode de *prise de moyenne volumique*. Les applications concernaient principalement les problèmes environnementaux et le génie pétrolier. Dans ce cadre, je me suis intéressé au transport d'un composé miscible dans un écoulement traversant des structures poreuses très hétérogènes. Le travail comprenait trois aspects, d'abord, le développement théorique de différents modèles macroscopiques, puis, l'écriture d'outils numériques pour utiliser ces modèles et enfin, une investigation pour appliquer ces modèles aux milieux aléatoires.

Cette première partie de mon itinéraire m'a permis d'acquérir certains outils théoriques et numériques de changement d'échelle, en travaillant sur des milieux poreux *idéalisés* (stratifiés, nodulaires, ...). Dans ces milieux, la complexité géométrique gouverne le comportement macroscopique, alors que la description physique des phases et des interfaces reste régie par la mécanique classique. Ces milieux et le point de vue physique associé sont définis comme étant des « **milieux polyphasiques** ».

Mon recrutement dans l'équipe « Couplages en Milieux Hétérogènes » du L.M.G.C. en septembre 2000, sous l'égide de Jean-Claude BÉNET, m'a permis d'aborder les milieux poreux avec une vision différente. La "culture" locale intégrait des modélisations issues d'*approches thermodynamiques macroscopiques* couplées à des méthodes expérimentales. Les milieux étudiés étaient forcément des matériaux réels (sols, argiles, gels, produits agro-alimentaires, ...), présentant en plus de la complexité géométrique, une complexité physique due aux effets d'interface et aux multiples couplages qui peuvent y être observés. Ces matériaux sont décrits comme étant des « **milieux complexes** ».

J'ai pu ainsi m'intéresser à deux phénomènes élémentaires où le comportement macroscopique est gouverné par les interactions physico-chimiques qui naissent aux interfaces solide/liquide : l'électro-osmose dans les gels et le changement de phase dans les sols hygroscopiques.

Ces deux travaux préliminaires ont débouché sur deux axes de recherche. Le premier concerne les transferts d'eau sous forme liquide ou vapeur dans les sols lorsque la teneur en eau est faible. Dans ce régime, où les effets hygroscopiques sont prédominants, la phase liquide est peu mobile et le changement de phase liquide/gaz peut jouer un rôle central. Ces travaux ont été menés principalement dans le cadre de la collaboration avec l'université de Ouagadougou (Burkina-Faso). Le second axe s'articule autour de la modélisation des tissus cartilagineux, où les couplages électro-chémo-mécaniques influencent fortement leur comportement macroscopique. L'application au disque intervertébral s'est concrétisée avec le recrutement de Dominique AMBARD en septembre 2006.

Parallèlement, j'ai fait une incursion du côté de la mécanique des milieux granulaires à travers l'étude de la rigidité d'un assemblage générée par les forces capillaires. La modélisation numérique des milieux granulaires était pour moi un outil micro→macro pour analyser les effets capillaires dans les milieux poreux. Cependant, la réorganisation des thématiques de l'équipe m'a conduit à abandonner cet axe de recherche.

Depuis peu, la mutation de Pascale ROYER au sein de l'équipe, m'a permis de découvrir plus en détail la méthode d'*homogénéisation des milieux périodiques*. Nos premiers travaux s'intéressent au transport dispersif dans un milieu poro-élastique sous un chargement alternatif et au couplage avec les effets électriques dans le cas d'une solution ionique. L'application au gel d'Agar-Agar est une étape intermédiaire pour aborder ensuite les tissus biologiques.

Ainsi, mon parcours personnel s'inscrit dans une progression **des milieux polyphasiques aux milieux complexes**. Ce passage *des milieux idéalisés aux milieux réels* peut être perçu sous différents angles :

- D'un point de vue de la démarche scientifique, la complexité des milieux étudiés peut être appréhendée en ne prenant en compte, dans un premier temps, que la complexité géométrique due à l'intrication des phases, puis dans un deuxième temps, les interactions multi-physiques et les couplages.
- Vis à vis de la description physique, la modélisation des phases dans un milieu polyphasique est basée sur la mécanique des milieux continus et des conditions aux interfaces classiques, alors que la compréhension des couplages en milieux complexes doit faire appel à un spectre de disciplines plus large telles que la physico-chimie.
- Concernant le niveau de description approprié, la compréhension phénoménologique des matériaux complexes nécessite de descendre à des échelles de plus en plus fines, car le comportement des interfaces met en jeu des tailles caractéristiques moléculaires.

Cette progression se retrouve dans les deux axes de recherche que j'ai choisi de développer dans ce document.

Le premier axe s'intéresse aux phénomènes de **transfert en phases fluides**. L'objectif est de proposer des modélisations macroscopiques homogénéisées des transferts en milieux hétérogènes, d'aborder les phénomènes couplés, et d'analyser comment ces transferts dépendent des effets d'interface (double-couche électrique, capillarité, hygroscopicité, ...). Ces travaux s'appuient au maximum sur des études expérimentales et visent à la caractérisation de matériaux réels. Les applications concernent surtout la géotechnique environnementale (gestion des ressources en eau, risques liés aux pollutions) et la valorisation des produits agro-alimentaires (séchage, déshydratation).

Le deuxième axe aborde le **couplage avec le comportement mécanique**. Il comprend la caractérisation poro-mécanique de matériaux complexes et l'étude de la rigidité d'un matériau granulaire par les forces capillaires. Une volonté de s'orienter vers les couplages électro-chémo-mécaniques est montrée à travers des observations expérimentales. Le domaine d'application concerne la modélisation du fonctionnement des tissus biologiques (disque intervertébral).

2.2 Activités d'encadrement

Mastère et DEA

- 2001 J. Boscus, « Phénomènes électro-cinétiques en milieux poreux ».
- 2002 F. Soulié, « La capillarité dans les milieux granulaires » (co-encadré avec M.S. El Youssofi, L.M.G.C.).
- 2003 J. Gasparoux, « Changement de phase liquide-vapeur de l'eau dans un sol. Étude expérimentale loin de l'équilibre ».
- 2006 B. Caillens, « Étude du couplage entre transport électro-osmotique et déformation en milieux poreux ».
- 2007 G. Moya, « Caractérisation de l'annulus fibrosus » (co-encadré avec D. Ambard, L.M.G.C.).
- 2008 M. Altman, « Caractérisation des transferts de nutriments au sein d'un tissu vivant : l'annulus fibrosus » (co-encadré avec D. Ambard, L.M.G.C.).

Thèse

J'ai pu, au cours de ces huit années, co-encadrer 6 thèses, dont 4 ont été soutenues. Sur ces 6 thèses, 3 ont été financées par une Allocation Couplée du Ministère de la Recherche, et 3 sont encadrées en co-tutelle avec une université étrangère sur un financement extérieur. Les 3 thèses en co-tutelle se déroulent en alternance entre les deux universités impliquées. Chacune de ces thèses fait l'objet d'une synthèse présentée dans les pages suivantes.

Thèse de **Jérôme Boscus**

Titre : Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable – Application au gel d'Agar-Agar

Encadrement : Jean-Claude Bénet (50%), Fabien Cherblanc (50%)

Financement : Allocation de Recherche Moniteur

Thèse de doctorat : Université Montpellier 2, soutenue le 30 juin 2005

Situation actuelle : Expert pour une compagnie d'assurance

Publications : [A15], [B1], [Cn3], [Cn5], [Cn7], [Cn8], [Cs8], [Cs11], [Cs12]

Contributions :

- Écriture de la source d'entropie et des dissipations dans le cas des transferts ioniques dans un milieu poreux déformable ;
 - Développement d'un banc expérimental pour la mesure de la perméabilité électro-osmotique d'un gel ;
 - Mise en évidence de la consolidation électro-osmotique.
-

Résumé :

L'électro-osmose, qui consiste à déplacer la phase liquide au sein d'un milieu poreux par l'application d'un champ électrique, trouvent des applications dans de nombreux domaines : géotechnique, dépollution des sols, biotechnologies, ... Ce travail propose, tout d'abord, une modélisation de l'électro-osmose en milieu poreux déformable. L'écriture des bilans de masse, de quantité de mouvement, d'énergie interne et d'entropie pour un système multiphasique multiconstituants, conduit à l'identification des dissipations et fait apparaître la contribution des phénomènes de transfert et de la mécanique à la production d'entropie.

Ce travail se focalise ensuite sur le développement d'une relation générale de transfert d'un électrolyte dans un milieu poreux. Un banc expérimental d'électro-osmose a été réalisé pour observer et quantifier les couplages entre phénomènes hydraulique et électrique. Le matériau d'étude est le gel d'Agar-Agar, un gel diphasique peu perméable souvent utilisé comme milieu modèle de tissus biologiques ou de produits agro-alimentaires.

Enfin, une extension vers la prise en compte de la déformation du squelette solide et son couplage avec le transfert électro-osmotique est proposée. Certains aspects sont validés par des essais de consolidation œdométrique du gel d'Agar-Agar soumis à des sollicitations mécanique et électrique.

Thèse de **Fabien Soulié**

Titre : Cohésion par capillarité et comportement mécanique de milieux granulaires

Encadrement : Christian Saix (20%), Saïd El Youssoufi (40%), Fabien Cherblanc (40%)

Financement : Allocataire Moniteur Normalien

Thèse de doctorat : Université Montpellier 2, soutenue le 6 juillet 2005

Situation actuelle : Maître de Conférences à Polytech' Montpellier

Publications : [A3], [A9], [A10], [B2], [Ci5], [Cn4], [Cn6], [Cs5], [Cs9], [S6], [S7]

Contributions :

- Développement d'une loi théorique locale de cohésion capillaire polydisperse et validation expérimentale ;
 - Intégration de cette loi locale dans un code de simulation des milieux granulaires ;
 - Détermination de la contrainte à la rupture d'un assemblage cohésif de billes, et comparaison avec des simulations numériques.
-

Résumé :

La capillarité dans un milieu granulaire est étudiée aux échelles locale et macroscopique dans le cas 3D polydisperse. A l'échelle locale du joint capillaire, la prise en compte de la tension superficielle conduit à l'écriture d'un modèle explicite de cohésion entre deux billes de diamètres différents. Il comprend une loi de comportement et un critère de rupture qui dépendent des caractéristiques géométriques et physiques du doublet. La pertinence du modèle est vérifiée expérimentalement sur des billes de verre dans différentes configurations.

Cette loi de comportement locale est implémentée dans un code de calcul en éléments discrets basé sur une méthode numérique de dynamique moléculaire. Elle est associée à une gestion numérique de la répartition de l'eau dans le milieu. Des essais de compression sont réalisés numériquement et expérimentalement sur des ensembles comportant environ 10000 billes, en faisant varier la teneur en eau globale de l'échantillon. La bonne concordance observée entre les prédictions numériques et les mesures expérimentales a permis de valider l'approche en éléments discrets dans le cas de la capillarité, et d'envisager l'étude du comportement macroscopique des matériaux granulaires humides.

Enfin, l'influence de certains couplages (température, présence d'un soluté) est abordée afin de montrer la sensibilité de la cohésion par capillarité aux conditions environnementales ainsi que les possibilités offertes par le code. Une première approche expérimentale de la cristallisation en milieux granulaires et de son influence sur le comportement mécanique macroscopique est présentée.

Thèse de **Anne-Laure Lozano**

Titre : Etude expérimentale du changement de phase liquide/gaz dans un sol hygroscopique

Encadrement : Jean-Claude Bénét (30%), Fabien Cherblanc (50%), Bruno Cousin (20%)

Financement : Allocataire Moniteur Normalien

Thèse de doctorat : Université Montpellier 2, soutenue le 4 juillet 2007

Situation actuelle : Professeur Agrégé à l'IUT de Marne la Vallée

Publications : [A13], [A17], [A19], [B], [Ci6], [Cn9], [Cn10], [Cn11], [Cn12]

Contributions :

- Amélioration et validation d'un banc expérimental de mesure des cinétiques d'évaporation de l'eau dans un sol ;
 - Analyse des caractéristiques micro-structurales prépondérantes ;
 - Etude de la condensation et de la dissolution du CO_2 .
-

Résumé :

Le développement théorique d'un modèle macroscopique de description des milieux poreux non saturés conduit à l'établissement d'une loi phénoménologique de changement de phase de non-équilibre. Cette loi montre que la force généralisée qui contrôle le changement de phase est la différence de potentiel chimique de l'eau entre l'état liquide et vapeur.

La réponse du système à un déséquilibre liquide/vapeur imposé est analysée expérimentalement sur des sols naturels montrant des effets hygroscopiques prononcés. Cette réponse est étudiée dans les domaines proche et loin de l'équilibre, où le système fait ressortir deux comportements différents. L'étude de l'influence de la texture, de la pression de la phase gazeuse et de la température sur le taux de changement de phase montre que la vitesse de ce phénomène dépend fortement de l'état thermodynamique de l'eau dans le sol, et que le caractère hygroscopique du matériau joue un rôle majeur. L'interprétation des résultats est basée sur une description des phénomènes de rééquilibrage à l'échelle microscopique.

Différents phénomènes de changement de phase liquide/gaz tels que l'évaporation, la condensation de l'eau et la dissolution du CO_2 sont étudiés. Bien que ces mécanismes soient différents, des temps de retour à l'équilibre importants sont systématiquement observés.

Thèse de **François Ouedraogo**

Titre : Etude des transferts d'eau à l'interface sol-atmosphère

Encadrement : Jean-Claude Bénet (50%), Fabien Cherblanc (50%)

Financement : Allocation du Ministère des Affaires Étrangères

Thèse de doctorat : Co-tutelle entre l'université Montpellier 2 et l'université de Ouagadougou, soutenue le 20 juin 2008 à Ouagadougou

Situation actuelle : Assistant à l'université de Ouagadougou

Publications : [Cn11], [Cn14]

Contributions :

- Mise en évidence du rôle central du potentiel chimique pour l'étude des transferts dans un sol ;
 - Caractérisation physique complète d'un sol type du Burkina-Faso ;
 - Confrontation entre des profils expérimentaux et des simulations numériques au voisinage de l'interface sol-atmosphère.
-

Résumé :

Le transfert d'eau à l'interface sol-atmosphère est abordé par une approche thermodynamique qui constitue un cadre théorique pour décrire à la fois l'état thermodynamique de l'eau et les mécanismes de transfert mis en jeu dans un sol non-saturé : filtration de la phase liquide, diffusion de la vapeur d'eau, changement de phase liquide/vapeur de l'eau.

Une caractérisation expérimentale d'un sol type des zones cultivées du Burkina-Faso a été réalisée, puis complétée par des données bibliographiques. Des essais expérimentaux de transfert d'eau dans des colonnes du même sol, placées dans une atmosphère asséchante ont permis d'établir des cinétiques globales de teneur en eau ainsi que l'évolution des profils de teneur en eau pour différentes conditions environnementales.

Une modélisation numérique des transferts d'eau liquide et de vapeur au voisinage de l'interface est proposée. Une étude de sensibilité aux paramètres physiques du sol est présentée. Les résultats du modèle numérique sont ensuite confrontés aux essais de transfert sur colonnes. La correspondance est bonne moyennant un ajustement des paramètres hydrologiques issus de la littérature. Cette étude met clairement en évidence le manque de connaissance des mécanismes de transfert d'une phase liquide aux faibles teneurs en eau, lorsqu'on est proche du domaine hygroscopique.

Les évolutions des flux d'eau liquide et de vapeur permettent de décrire les mécanismes au voisinage de l'interface dans le cas d'un sol à faible teneur en eau. On montre que le changement de phase qui assure la continuité des transferts entre le sol et l'atmosphère concerne quelques centimètres du sol sous cette interface.

Thèse de **Samuel Ouoba**

Titre : Etude des transferts de TCE en milieux poreux - Application à l'étude d'une pollution par des pesticides d'un sol du Burkina-Faso

Encadrement : Jean-Claude Bénét (50%), Fabien Cherblanc (50%)

Financement : Allocation du Ministère des Affaires Étrangères

Thèse de doctorat : Co-tutelle entre l'université Montpellier 2 et l'université de Ouagadougou, soutenance prévue à l'automne 2009

Situation actuelle : Doctorant

Publications :

Contributions :

- Mise au point d'un dispositif expérimental de mesure des isothermes et des cinétiques de changement de phase d'un liquide dans un milieu poreux ;
 - Développement d'un modèle numérique des transferts de TCE dans un sol non-saturé ;
 - Confrontation entre des profils expérimentaux et des simulations numériques.
-

Sujet :

L'étude des risques environnementaux liés aux pollutions devient un problème sociétal majeur dans les pays en développement rapide comme le Burkina-Faso. La culture intensive du coton a justifié l'utilisation massive des pesticides au cours des dernières décennies. Utilisée souvent en quantité trop importante, une partie de ces pesticides est transportée et adsorbée dans les couches superficielles du sol. L'objet de ce travail est de développer des outils de prédiction de l'infiltration des pesticides dans la zone superficielle d'un sol, et d'estimation des temps de rétentions dans le sol.

Le TCE (trichloro-éthylène) servira de polluant modèle. Il a fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales et ses caractéristiques physiques sont bien connues. Sa bonne solubilité et sa pression de vapeur saturante élevée facilitent sa détection. Le travail s'articule autour des trois parties suivantes.

1. Le premier volet concerne le développement et la mise au point d'un dispositif expérimental, d'une part, pour caractériser les équilibres liquide/gaz dans un sol pollué par du TCE, et d'autre part, pour déterminer les cinétiques de dissolution du TCE dans un sol humide.
2. Le second aspect vise à développer un modèle numérique du transport couplé de l'eau et du TCE en phases liquide et gazeuse. Une discrétisation unidimensionnelle permettra de représenter les transferts dans une couche superficielle du sol.
3. Dans la dernière partie, on s'intéressera à réaliser des expériences de transfert d'eau et de TCE sur des colonnes de sol instrumentées, ceci dans le but de déterminer certaines caractéristiques physiques et de discuter la modélisation proposée.

Thèse de **Alejandra Ramirez**

Titre : Développement des ochratoxines lors du séchage d'un grain de café

Encadrement : Jean-Claude Bénet (40%), Fabien Cherblanc (30%), Dominique Ambard (30%)

Financement : Allocation du gouvernement Mexicain

Thèse de doctorat : Co-tutelle entre l'université Montpellier 2 et l'université de Vera-Cruz, soutenance prévue en 2010

Situation actuelle : Doctorante

Publications :

Contributions :

- Etude de la micro-structure d'un grain de café;
 - Caractérisation physique et détermination des coefficients de transfert dans un grain de café;
 - Simulation numérique de scénarii de séchage d'un grain de café.
-

Sujet :

Lors du traitement après la récolte du café, certains micro-organismes peuvent se développer et produire des substances cancérigènes comme des ochratoxines. Des études récentes montrent que le développement des champignons responsables de la sécrétion de ce composé peut être bloqué si l'activité de l'eau est abaissée au dessous de 0.8. L'objectif de la thèse est de développer les outils permettant de simuler les transferts de matière dans le grain de café afin de localiser les zones à risque. Ceci suppose que la simulation prenne en compte l'hétérogénéité de la graine à toutes les échelles. Quatre volets seront abordés :

1. **Analyse morphologique des grains :** L'analyse de la forme des grains avec un scanner 3D conduira à une représentation géométrique moyenne fiable de la forme du grain. Le traitement du grain avec et sans parche permettra d'identifier les épaisseurs et l'espace entre la parche et le grain. Les tissus seront examinés par microscope électronique et optique afin d'identifier les caractéristiques morphologiques de la structure cellulaire. On s'attachera à identifier les zones d'hétérogénéité de taille et d'orientation des cellules.
2. **Propriétés de transport :** Les mesures en laboratoire concernent essentiellement la mesure des coefficients de transport de l'eau, liquide et vapeur, dans les différentes parties de la graine. Les difficultés résident dans la découpe d'échantillons de petites tailles, et dans la mise au point d'un dispositif expérimental pour identifier les flux d'eau liquide et de vapeur.
3. **Simulation numérique :** Une résolution numérique des transferts couplés d'eau et de vapeur sera développée en s'attachant à prendre en compte la géométrie complexe de la graine de café (forme, sillon, parche). L'objectif est de localiser les zones du grain où l'humidité est la plus forte et selon l'hypothèse qu'ils constituent un site favorable au développement des micro-organismes. Ceci permettrait la recherche de conditions de séchage industrielles minimisant la formation d'ochratoxines.
4. **Validation :** Des essais de séchage seront réalisés sur une boucle de séchage instrumentée, implantée par le CIRAD à l'ITV. Les objectifs sont de discuter les stratégies de séchage mises au point dans la partie précédente, puis d'analyser la présence d'ochratoxines pour différents scénarii de séchage.

2.3 Publications – Communications

A - Articles dans des revues à comité de lecture

- [A1] Quintard M., **Cherblanc F.**, Whitaker S. (2001) Dispersion in heterogeneous porous media : one-equation non-equilibrium model, **Transport in Porous Media**, vol. 44, 181–203.
- [A2] **Cherblanc F.**, Mrani I., Richefeu V., El Youssoufi M.S., Fras G., Bénét J.-C. (2002) Couplages déformations/transport dans un milieu bi-constituant élastique, **Bulletin des Milieux Poreux et Transferts Hydriques**, vol. 48, 99–105.
- [A3] El Youssoufi M.S., Delenne J.Y., Soulié F., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2002) Apport d'une approche discrète à l'étude des déformations de milieux poreux de type granulaire, **Bulletin des Milieux Poreux et Transferts Hydriques**, vol. 48, 69–74.
- [A4] Chamhari A., Naon B., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2003) Transfert d'eau en sol aride avec changement de phase, **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics**, vol. 331, 759–765.
- [A5] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (2003) Two-medium description of dispersion in heterogeneous porous media : calculation of macroscopic properties, **Water Resources Research**, vol. 39, 1154–1173.
- [A6] Wood B.W., **Cherblanc F.**, Quintard M., Whitaker S. (2003) Volume averaging for determining the effective dispersion tensor : closure using periodic unit cells and comparisons with ensemble averaging, **Water Resources Research**, vol. 39, 1210–1231.
- [A7] Delenne J.Y., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2004) Mechanical behaviour and failure of a cohesive granular materials, **International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics**, vol. 28, 1577–1594.
- [A8] Cousin B., Naon B., Chamhari A., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2005) Etude expérimentale et théorique des transferts dans les sols aux faibles teneurs en eau, **Bulletin des Milieux Poreux et Transferts Hydriques**, vol. , .
- [A9] Soulié F., **Cherblanc F.**, El Youssoufi M.S., Saix C. (2006) Influence of liquid bridges on the mechanical behaviour of polydisperse granular materials, **International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics**, vol. 30, 213–228.
- [A10] Soulié F., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Saix C. (2006) Capillary cohesion and mechanical strength of polydisperse granular materials, **European Physical Journal E**, vol. 21, 349–357.
- [A11] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (2007) Two-domain description of solute transport in heterogeneous porous media : comparison between theoretical predictions and numerical experiments, **Advances in Water Resources**, vol. 30, 1127–1143.
- [A12] Golfier F., Quintard M., **Cherblanc F.**, Harvey C.F., Zinn B.A., Wood B.W. (2007) Comparison of theory and experiment for a two-region solute transport model, **Advances in Water Resources**, vol. 30, 2235–2261.
- [A13] Lozano A.L., **Cherblanc F.**, Cousin B., Bénét J.-C. (2008) Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils, **European Journal of Soil Sciences**, vol. 59, 939–949.
- [A14] Chamhari A., Naon B., **Cherblanc F.**, Cousin B., Bénét J.-C. (2008) Drying kinetic analysis using macroscopic non equilibrium between liquid water and vapor, **Drying Technology**, vol. 26, 836–843.

- [A15] **Cherblanc F.**, Boscus J. Bénét J.-C. (2008) Electro-osmosis in gel - Application to Agar-Agar, **Comptes Rendus de Mécanique**, vol. 336, 782–787.
- [A16] Bénét J.-C., Lozano A.-L., **Cherblanc F.**, Cousin B. (2009) Phase Change of Water in a Hygroscopic Porous Medium. Phenomenological Relation and Experimental Analysis for Water in a Soil, **Journal of Non-equilibrium Thermodynamics**, vol. 34, 97–117.
- [A17] Lozano A.L., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2009) Water evaporation versus condensation in hygroscopic soils, **Transport in Porous Media**, à paraître.
- [A18] Naon B., Bénét J.-C., Cousin B., **Cherblanc F.**, Chammari A. (soumis) Experimental study and modeling of the evaporation of a volatile organic compound in a hygroscopic soil in the presence of a mobile or immobile gas phase, **Advances in Water Resources**.
- [A19] Ambard D., **Cherblanc F.** (soumis) A non-linear rheological model for visco-elastic micro-structure of annulus fibrosus with reorientation of fiber direction, **Annals of Biomedical Engineering**.

B - Ouvrages ou extraits d'ouvrages

- [B1] Boscus J., **Cherblanc F.**, Richefeu V., Bénét J.-C. (2005) Mechanical, electrical and osmotic consolidation of Agar gel, in : Mechanical Modelling and Computational Issues in Civil Engineering, M. Frémond, F. Maceri (eds), Series, Vol. 2, Springer, ISBN 3-540-25567-2, 7 p.
- [B2] Soulié F., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Saix C. (2005) Capillary cohesive local force - Modelling and experiment, in : Mechanical Modelling and Computational Issues in Civil Engineering, M. Frémond, F. Maceri (eds), Series, Vol. 2, Springer, ISBN 3-540-25567-2, 9 p.
- [B3] Chammari A., Naon B., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (à paraître) Water transport in soil with phase change, M. Frémond, F. Maceri (eds), Series, Springer, 7 p.

Ci - Conférences internationales avec actes

- [Ci1] Quintard M., Ahmadi A., **Cherblanc F.**, Béchaud C., Whitaker S. (1998) Dispersion and adsorption in heterogeneous porous media, **VIth International Conference of Fundamentals of Adsorption**, Giens, France, May, 733–738.
- [Ci2] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1998) Up-scaling dispersion in heterogeneous porous media : Non-equilibrium models, **XIIth International Conference on Computational Methods in Water Resources**, Crete, Greece, 1-5.06.1998, vol 1., 427–436.
- [Ci3] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1998) Solute transport in heterogeneous porous media : Two-medium treatment, **VIIth International Conference ENVIROSOFT**, Las Vegas, USA, 1-5.11.98, 227–237.
- [Ci4] Delenne J.Y., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2002) Mechanical behavior and rupture of a porous media based on a cohesive granular media approach, **2nd Biot Conference on Poromechanics**, Grenoble, 26-28.08.02, Auriault et al. (eds), Swets & Zeitlinger (pub.), ISBN 90 5809 394 8, 883–889.
- [Ci5] Soulié F., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Saix C. (2005) Influence of water content on the mechanical behavior of granular assemblies, **Powders and Grains 2005**, Stuttgart, Germany, 18-22.07.05, Garcia-Rojo, et al. (eds), Balkema, Rotterdam (pub.), ISBN 0 415 98347 1, 599–603.

- [Ci6] **Cherblanc F.**, Lozano A.L., Ouédraogo F., Bénét J.-C. (2007) Non-equilibrium liquid-gaz phase change in hygroscopic porous media, **European Drying Conference**, Biarritz, 24-25.05.07, 14-15.

Cn - Conférences nationales avec actes

- [Cn1] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1997) Mise à l'échelle du problème de dispersion en milieux poreux hétérogènes, **13^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Futuroscope, Poitiers, 365-368.
- [Cn2] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1999) Transport en milieux hétérogènes : Approche à deux équations, **14^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Toulouse, CDRom.
- [Cn3] Boscus J., Richefeu V., **Cherblanc F.**, Fras G., Bénét J.-C. (2003) CDrom : Couplages phénomènes électriques/déformations/transports en milieux poreux, **16^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Nice, 1-5.09.03, 6 p.
- [Cn4] Soulié F., **Cherblanc F.**, El Youssoufi M.S. (2003) CDrom : Cohésion par capillarité dans l'étude du comportement mécanique de milieux granulaires, **16^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Nice, 6 p.
- [Cn5] Boscus J., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C., Fras G. (2003) Interactions entre transport, contraintes et phénomènes électriques dans un milieu poreux déformable, **6^{èmes} Journées Milieux Poreux**, Toulouse, 12-13.11.03, 2 p.
- [Cn6] Soulié F., **Cherblanc F.**, El Youssoufi M.S., Saix C. (2003) Mécanisme de cohésion par capillarité dans les milieux poreux de type granulaire, **6^{èmes} Journées Milieux Poreux**, Toulouse, 12-13.11.03, 2 p.
- [Cn7] Boscus J., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2005) CDrom : Transfert de phase liquide dans du gel d'Agar-Agar sous chargement hydraulique et électrique, **17^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Troyes, 29.08-02.09.05, 6 p.
- [Cn8] **Cherblanc F.**, Boscus J., Bénét J.-C. (2005) Consolidation mécanique et électrique d'un milieu poreux : application au gel d'Agar, **7^{èmes} Journées d'Etude sur les Milieux Poreux**, Bordeaux, 26-27.10.05, 2 p.
- [Cn9] Lozano A.L., **Cherblanc F.**, Cousin B., Bénét J.-C. (2005) poster : Changement de phase dans un sol , application à l'atténuation naturelle d'un polluant, **7^{èmes} Journées d'Etude sur les Milieux Poreux**, Bordeaux, 26-27.10.05, 2 p.
- [Cn10] Lozano A.L., **Cherblanc F.**, Cousin B., Bénét J.-C. (2007) Etude expérimentale du changement de phase liquide-gaz dans un sol, **18^{èmes} Congrès Français de Mécanique**, Grenoble, 27-31.08.07, 6 p.
- [Cn11] Ouédraogo F., Lozano A.L., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2007) Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. Cas du transport de matière sous contraintes en milieu biphasique, élastique, hygroscopique, **18^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Grenoble, 27-31.08.07, 6 p.
- [Cn12] Lozano A.L., **Cherblanc F.**, Cousin B., Bénét J.-C. (2007) Changement de phase en milieux poreux : évaporation, condensation, dissolution, **8^{èmes} Journées d'Etude sur les Milieux Poreux**, Lyon, 24-25.10.07, 55-56.
- [Cn13] Moya G., Ambard D., **Cherblanc F.** (2007) L'annulus fibrossus est-il un matériau poro-élastique anisotrope non linéaire ?, **8^{èmes} Journées d'Etude sur les Milieux Poreux**, Lyon, 24-25.10.07, 47-48.
- [Cn14] Ouédraogo F., Bétaboalé N., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2007) Transfert d'eau dans les sols arides, **8^{èmes} Journées d'Etude sur les Milieux Poreux**, Lyon, 24-25.10.07, 159-160.

Cs - Conférences sans actes ou avec actes à diffusion restreinte

- [Cs1] Quintard M., Ahmadi A., **Cherblanc F.**, Whitaker S., (1997) A discussion on local non-equilibrium models for describing flows in heterogeneous porous media, **4th SIAM Symposium on "Mathematical and Computational Issues in the Geosciences**, Albuquerque, USA, Juin.
- [Cs2] Ahmadi A., **Cherblanc F.**, Quintard M. (1998) Dispersion in heterogeneous porous media : non-equilibrium models, **Journées Franco-Russe sur la Modélisation Mathématique des milieux hétérogènes**, St Etienne, France, Sept.
- [Cs3] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1998) Up-scaling dispersion in heterogeneous porous media : Non-equilibrium models, **XXIIIth General Assembly of the European Geophysical Society**, Nice, France, April.
- [Cs4] **Cherblanc F.**, Mrani I., Richefeu V., El Youssoufi M.S., Fras G., Bénét J.-C. (2002) Couplages déformations/transport dans un milieu bi-constituant élastique, **27^{èmes} Journées scientifiques du GFHN "Milieux poreux déformables"**, Vandoeuvre-les-Nancy, 26-27.11.02, publié en 2002 dans Bulletin des Milieux Poreux et Transferts Hydriques.
- [Cs5] El Youssoufi M.S., Delenne J.Y., Soulié F., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2002) Apport d'une approche discrète à l'étude des déformations de milieux poreux de type granulaire, **27^{èmes} Journées scientifiques du GFHN "Milieux poreux déformables"**, Vandoeuvre-les-Nancy, 26-27.11.02, publié en 2002 dans Bulletin des Milieux Poreux et Transferts Hydriques.
- [Cs6] Wood B.W., Whitaker S., Quintard M., **Cherblanc F.** (2000) Comparison of volume averaging and ensemble averaging methods for predicting field-scale dispersion, **AGU Fall meeting**, San Francisco, USA, Dec.
- [Cs7] Chamhari A., **Cherblanc F.**, Naon B., Bénét J.-C. (2002) Phase change in a soil. Environmental geotechnic applications, **Colloquium Lagrangianum**, Ravello, Italie, 7-9.11.02.
- [Cs8] Boscus J., **Cherblanc F.**, Fras G., Bénét J.-C. (2003) poster : Transfert électro-osmotique d'une solution ionique dans un milieu poreux fortement déformable, **Colloquium Lagrangianum**, Montpellier, 20-22.11.03.
- [Cs9] Soulié F., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Saix C. (2003) Force locale de cohésion par capillarité - Modélisation et expérimentation, **Colloquium Lagrangianum**, Montpellier, 20-22.11.03.
- [Cs10] Wood B.W., Golfier F., **Cherblanc F.** (2003) Upscaling transport in two-region bimodal porous media : comparison of theory and experiment, **7th SIAM Symposium on "Mathematical and Computational Issues in the Geosciences"**, Austin, Texas, USA, 17-20.03.03.
- [Cs11] Boscus J., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2004) Multicomponent, multiphase modeling of deformable porous media under electric field, **Colloquium Lagrangianum**, Venise, 04-07.12.04.
- [Cs12] **Cherblanc F.**, Boscus J., Bénét J.-C. (2004) Mechanical, osmotic and electrical consolidation of Agar gel, **Colloquium Lagrangianum**, Venise, 04-07.12.04.
- [Cs13] Wood B.W., Quintard M., Golfier F., **Cherblanc F.**, Harvey C.F. (2004) A volume averaging approach for transport in bimodal heterogeneous porous media, **Gordon Research Conference**, Oxford, UK, 11-16.07.04.
- [Cs14] Cousin B., Naon B., Chamhari A., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2005) Etude expérimentale et théorique des transferts dans les sols aux faibles teneurs en eau, Bulletin des Milieux Poreux et Transferts Hydriques.

- [Cs15] Soulié F., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Saix C. (2005) Poster : Influence de la cohésion par capillarité sur la résistance à la compression d'un matériau granulaire, **Colloquium Lagrangianum** "Modélisation des interactions multi-corps", Montpellier, 6-7.06.05.
- [Cs16] Lozano A.-L., **Cherblanc F.**, Cousin B., Bénét J.-C. (2006) En experimental study of the liquid/gaz phase change phenomenon in a granular medium : influence of the texture, **Colloquium Lagrangianum**, Scilla, 7-10.12.06.

S - Séminaires et exposés

- [S1] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1997), Dispersion en milieux poreux hétérogènes : application du modèle à deux équations à des milieux bi-modaux, Journée INSU-PRH, Poitiers.
- [S2] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1998), Ecoulements miscibles en milieux poreux hétérogènes, Séminaire interne LEPT-Ensam, Talence.
- [S3] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1999), Dispersion en milieu poreux, modèles à double milieux, Séminaire invité IMFT, Toulouse.
- [S4] **Cherblanc F.**, Ahmadi A., Quintard M. (1999), Dispersion en milieu poreux, modèles à double milieux, Journées d'étude "Changements d'échelle", INRA, Toulouse.
- [S5] Delenne J.Y., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Bénét J.-C. (2002) Mécanique des milieux granulaires avec cohésion. Application au fractionnement, Journées Fractionnement, INRA Montpellier, 10-11.09.02.
- [S6] Soulié F., El Youssoufi M.S., **Cherblanc F.**, Saix C. (2003) Loi de cohésion par capillarité dans les milieux granulaires, GDR MIDI, Roscoff, 10-12.03.03.
- [S7] Soulié F., El Youssoufi M.S., Saix C., **Cherblanc F.** (2004) Lois d'interaction entre grains cohésifs. Etude d'un pont liquide, GdR - MIDI, ESPCI, Paris, 09.01.04.

T - Thèse, D.E.A.

- [T1] **Cherblanc F.** (1996) Dispersion en milieux poreux hétérogènes, Mémoire de DEA de l'université Bordeaux 1.
- [T2] **Cherblanc F.** (1999) Etude du transport miscible en milieux poreux hétérogènes : Prise en compte du non-équilibre, Thèse de doctorat l'université Bordeaux 1.

Dossier de Recherche

Introduction

Dans les prochaines décennies, les problématiques scientifiques suivantes devraient mobiliser d'importants efforts de recherche :

- **la géotechnique environnementale** : Les ressources en eau potable se font de plus en plus rares, et leur disponibilité régulière au cours de l'année n'est plus assurée. Pour optimiser l'utilisation de ces ressources, la prédiction des transferts d'eau dans les sols naturels est indispensable, de même que l'évaluation des risques liés à une contamination par des polluants issus de l'activité industrielle et agricole.
- **l'agronomie** : Le développement d'une agriculture durable et raisonnée passe par la compréhension des processus géochimiques qui conditionnent la nutrition des plantes. Dans ce contexte, la maîtrise de la relation sol/plante devient un des maillons décisifs dans l'optimisation d'une culture agricole tout en veillant à la conservation de la fertilité d'un sol. En parallèle, la valorisation des productions agricoles des pays émergents nécessite la mise au point de procédés de conservation (séchage, déshydratation) assurant la qualité du produit final et une faible consommation énergétique.
- **la santé** : La population âgée des pays occidentaux révèle de nouvelles pathologies liées au vieillissements des organes du corps humain. D'une part, la compréhension de certains aspects du fonctionnement du vivant doit permettre une meilleure prévention de ces pathologies. D'autre part, lorsque une intervention médicale est indispensable, des outils de modélisation de l'évolution des organes biologiques permettent d'assister et d'optimiser l'acte chirurgical. Enfin, le développement de nouvelles prothèses nécessitent de maîtriser les différentes fonctions assurées par l'organe à remplacer.

Les matériaux évoqués dans ces trois domaines de recherche sont des sols, des produits agro-alimentaires ou des tissus biologiques. Ce sont des milieux poreux, plus ou moins déformables, dans lesquels filtre une solution aqueuse. Ces transferts peuvent mettre en jeu des interactions mécaniques, chimiques, électriques entre la solution et le squelette de la phase solide.

La complexité énoncée dans le titre de ce manuscrit peut avoir deux origines :

- **une complexité géométrique**. Les tailles caractéristiques liées à l'intrication extrême des phases solide, liquide et gazeuse évoluent entre 1nm et 1 μ m. De plus, ces hétérogénéités peuvent être rencontrées sur plusieurs échelles d'observation, avec des structures à double-porosité ou fractale.

- **une complexité physique.** La grande extension des interfaces induit que le comportement global de ces matériaux dépend fortement des interactions entre phases. Ces interactions ont des origines très diverses (chimique, électrique, ...) et leur modélisation ne rentre pas toujours dans le cadre de la physique macroscopique.

Pour aborder la modélisation de ces matériaux, une première approximation est de ne prendre en compte que la complexité géométrique. La micro-structure peut être idéalisée par un arrangement de formes géométriques simples (sphères, disques, ...) ou sous forme de réseau (réseau cartésien bi-dimensionnel, réseau de pores sphériques reliés par des tubes, ...). Dans ce cadre, le comportement des phases et les interactions entre elles sont régis par les équations classiques de la mécanique des milieux continus (fluide de Navier-Stokes, élasticité linéaire, gaz parfaits, continuité des vitesses aux interfaces, ...). Ce point de vue physique est caractéristique de ce que nous appelons un *milieu polyphasique*. L'eau qui transite dans ces milieux est de l'eau "libre", dans le sens où son comportement est décrit par les mêmes équations que de l'eau observé en dehors du matériau.

Cette approche est entièrement satisfaisante dans de nombreuses situations, tel que l'écoulement des fluides dans des roches ou sables à l'état saturé, ou lorsque la surface spécifique du matériau est relativement faible.

Dès lors que l'on s'éloigne de ces milieux traditionnels pour aborder des milieux plus fins (argiles, gels, tissus biologiques), les propriétés mécaniques et thermodynamiques des phases dépendent fortement des interfaces. Les comportements des phases ne peuvent plus être décrits comme des milieux continus isolés. De plus, la diversité des interactions en jeu donnent lieu à des couplages entre les phénomènes mécaniques, chimiques, électriques. Ce type de matériau est qualifié ici de *milieu complexe*. L'eau présente en son sein est de l'eau "liée", car son comportement dépend fortement de son environnement. La modélisation des transferts dans ce type de matériau ne peut plus se contenter de la description des phases fluides, mais nécessitent aussi de connaître la nature de la phase solide.

Ma découverte des milieux poreux a suivi cette chronologie, *des milieux polyphasiques aux milieux complexes*. Elle se traduit par un itinéraire scientifique qui va des milieux idéalisés vers les milieux réels ; de la mécanique des milieux continus vers la prise en compte des couplages avec les phénomènes chimiques et électriques ; de la modélisation de l'eau "libre" vers la description de l'eau "liée". Dans ce cheminement, la description du comportement macroscopique nécessite de comprendre les phénomènes physiques à des échelles de plus en plus petites, ainsi que la structure moléculaire des matériaux.

La synthèse de mes travaux de recherche garde ce même "fil rouge" et se découpe en trois chapitres.

La première partie de ce travail (chapitre 3) présente succinctement les différents matériaux qui ont fait l'objet d'une étude particulière. Je propose ensuite un aperçu des interactions physico-chimiques dont le rôle est prépondérant dans le comportement de ces matériaux. Un point de vue macroscopique de ces effets d'interface est apporté, ainsi que des techniques expérimentales pour les caractériser. Enfin, je suggère quelques approches théoriques de modélisation, leurs avantages et différences. Ce n'est pas un exposé exhaustif, et ne reprend que les outils théoriques utilisés dans mon parcours.

La partie suivante (chapitre 4) s'intéresse aux transferts en phase fluide, dans des milieux poreux considérés indéformables. Je m'intéresse tout d'abord au transport dispersif d'un traqueur dans des milieux poreux saturés présentant des hétérogénéités des propriétés d'écoulement. J'aborde ensuite la modélisation des milieux poreux non-saturés en présence d'une solution ionique par une approche thermodynamique macroscopique. Dans ce cadre, deux phénomènes sont

étudiés expérimentalement : l'électro-osmose et le changement de phase liquide/gaz. Enfin, un exemple d'application aux transferts d'eau dans les sols arides est proposé, où l'eau est présente principalement sous forme hygroscopique et pendulaire.

La dernière partie (chapitre 5) donne quelques pistes pour aborder le couplage entre les transferts et le comportement mécanique. En premier lieu, les comportements poro-mécaniques de deux matériaux sont caractérisés expérimentalement : le gel d'Agar-Agar et le tissu périphérique du disque intervertébral. Ensuite, l'influence des ponts capillaires dans un matériau granulaire sur la rigidité globale de l'assemblage est analysée sur des échantillons réels et numériques. Enfin, deux études expérimentales visent à mettre en évidence des couplages multi-physiques sur le gel d'Agar-Agar, où sont observées les déformations induites par un gradient électrique ou chimique.

Chapitre 3

La complexité des milieux étudiés

3.1 Présentation des milieux étudiés

3.1.1 Les matériaux géologiques

Les sables : le sable de Nasso

Ce sol provient de l'ouest du Burkina Faso, dans la zone de Bobo-Dioulasso, à une quinzaine de kilomètres à l'ouest de la ville, sur le site de Nasso. Bien qu'étant situé dans une zone tropicale humide, le sol de Nasso présente des caractéristiques communes avec de nombreux sols du Burkina Faso. Habituellement appelés « latérite », ces sols maigres et pauvres en éléments nutritifs doivent leur couleur rouge à la présence d'hydroxydes de fer. Son analyse minéralogique a révélé une très faible proportion de matière organique ($< 1\%$) et une granulométrie peu étalée (Fig. 3.1a). Concernant l'isotherme de désorption présentée sur la Fig. 3.1b, l'activité, a_w , rend compte des effets d'adsorption de l'eau sur la phase solide représentée à travers une déviation par rapport l'état de référence de l'eau pure prise hors du sol ($a_w = 1$). Une définition énergétique est proposée dans les paragraphes suivants. Compte tenu de sa faible fraction argileuse, les effets hygroscopiques ne se font ressentir que sur un domaine très restreint, $0\% < w < 2\%$ (Fig. 3.1b).

Ce matériau s'assimile à un sol homogène, à simple porosité, faiblement hygroscopique, et peut être utilisé comme un matériau modèle pour l'étude des transferts en sols naturels.

Les sols : le sable limoneux argileux

Le sable limoneux argileux (SLA) est un sol naturel prélevé sur les berges de l'Hérault. Sa courbe granulométrique est donnée sur la figure 3.1a. L'analyse minéralogique montre que le sable limoneux argileux est constitué de calcite (50%), de quartz (40%). La fraction argileuse (10%) est essentiellement constituée de smectite, de chlorite et de phyllite [Saix et al., 2000]. Ce sable limoneux argileux, selon les classifications LCPC (Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, France) et USCS (Unified Soil Classification System), s'apparente à une argile peu plastique. A cause de sa granulométrie étalée, sa micro-structure est typique d'un milieu à double-porosité avec un espace poral inter-granulaire assez ouvert ($\approx 10\mu m$) et une porosité inter-aggrégats et inter-lamellaires ($\approx 100nm$) liée à la présence d'argile [Delage et al., 1996]. La figure 3.1b montre que les effets hygroscopiques sont cette fois-ci beaucoup plus importants, et sont perceptibles sur un quart de la plage de saturation de milieu. Même si la proportion

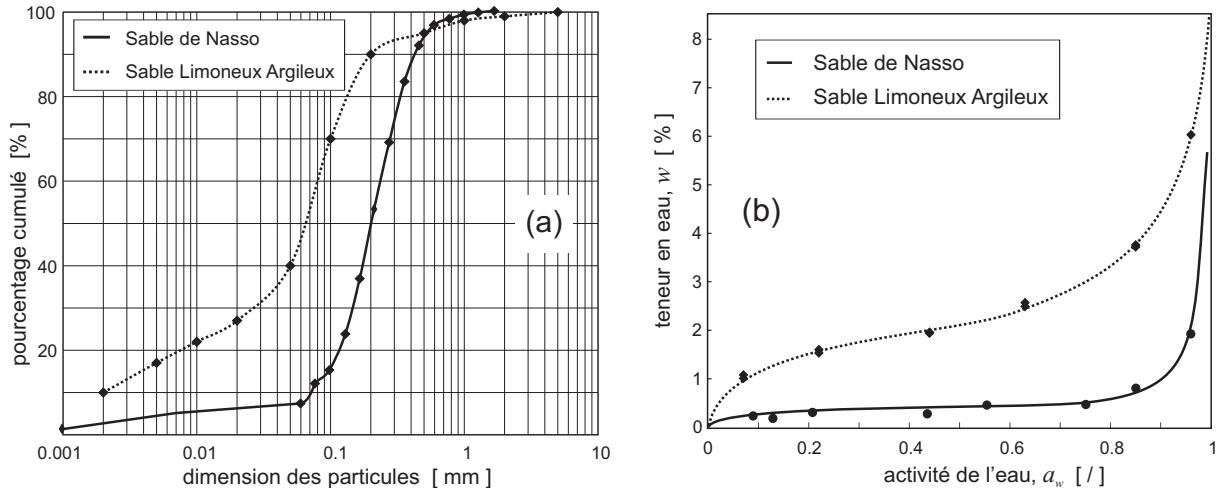


FIG. 3.1 – Caractéristiques du sable de Nasso et du sable limoneux argileux à $T = 30^\circ C$: (a) courbes granulométriques, (b) isothermes de désorption.

d'argile reste faible (10%), on peut estimer qu'elle matérialise 90% de la surface spécifique, et l'eau adsorbée est essentiellement stockée dans les structures argileuses. Ce constat est vérifié en déterminant l'isotherme de désorption d'un mélange de SLA et de sable de Fontainebleau faiblement hygroscopique, et permet de montrer que l'ajout de 50% de sable diminue de moitié les effets hygroscopiques.

3.1.2 Les matériaux d'origine biologique

Les gels : l'Agar-Agar

Les hydrogels sont décrits comme des milieux poreux saturés par une phase liquide ; le squelette solide se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques réticulées ayant des capacités de rétention d'eau importantes. Les teneurs en eau peuvent atteindre $w = 2000\%$, ce qui s'apparente à une porosité autour de $\phi = 98\%$ (Fig. 3.2a). La matrice solide confère aux gels des propriétés mécaniques intéressantes, tandis que l'importante teneur en eau facilite le transport de solutés en son sein. Les gels peuvent être des supports privilégiés de transformation d'énergie chimique, électrique ou thermique en énergie mécanique, ce qui en fait des candidats potentiels pour le développement de muscles artificiels [Chen et Ma, 2006]. Leurs caractéristiques physiques proches de celles de certains cartilages articulaires justifient leur large utilisation comme matériau modèle en bio-ingénierie tissulaire [Gu et al., 1999].

Le gel d'Agar-Agar possède d'importantes capacités gélifiantes et est largement utilisé en agro-alimentaire comme agent épaississant (E406), substitut pour régime végétarien ou agent de clarification lors du brassage. Les monomères d'Agar sont des polysaccharides extraits des parois cellulaires de certaines espèces d'algues rouges. Il peut être considéré comme un mélange hétérogène de deux classes de polysaccharides : l'agaropectine et l'agarose. Bien que ces deux constituants partagent la même base galactose, l'agaropectine présente des groupements acides (sulfate, pyruvate) [Labropoulos et al., 2002]. La neutralité électrique et son faible degré de complexité chimique permettent à l'agarose de ne pas interagir avec des bio-molécules comme les protéines ; cette caractéristique lui permet d'être utilisé comme milieu de culture micro-biologique, ou pour l'identification des protéines d'ADN par électrophorèse.

Les échantillons de gel sont préparés en dissolvant de la poudre d'Agar dans de l'eau chaude, le processus de gélification apparaît lors du refroidissement [Labropoulos et al., 2002]. Dans la

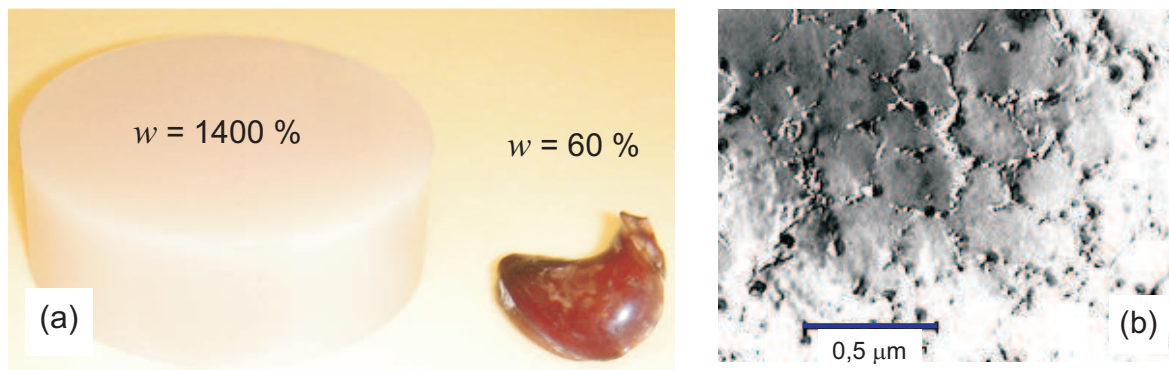


FIG. 3.2 – Échantillons de gel d'Agar-Agar (a) pour deux teneurs en eau différentes (b) structure par microscopie électronique.

vision la plus généralement acceptée, les chaînes d'Agar sont réticulées entre elles pour former une double hélice dont la taille caractéristique est 1.9 nm . Le réseau tridimensionnel obtenu possède une structure en nid d'abeille, dont la taille de cellule évolue entre $0.1 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ (Fig. 3.2b) [Mrani et al., 1997; Pernodet et al., 1997]. Les porosités obtenues vont de 90% à 98%. Suite à l'ionisation des groupements acides portés par les chaînes d'agaropectine, le squelette solide possède des charges électriques négatives ; l'Agar-Agar est décrit comme un gel poly-électrolyte.

Les produits de l'agro-alimentaire : le café

[Thèse : A. Ramirez]

Le fruit du caféier est une cerise rouge ellipsoïdal contenant deux noyaux bombés sur une face et plats sur l'autre (Fig. 3.3a). C'est un type de *drupe*, c'est-à-dire que les fèves sont recouvertes de la chair d'un fruit (6). Une fois dépulée, on trouve le grain de café enfermé dans la *parche* : une coque semi-rigide transparente correspondant à la paroi du noyau (4). La parche est un tissu dur et lignifié d'approximativement $150\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ses fonctions sont variées, comme la protection du grain contre certaines enzymes et la création d'une barrière physique qui limite la diffusion des composés biochimiques vers l'extérieur. Le grain de café vert est encore entouré d'une pellicule argentée adhérente correspondant au tégument de la graine (3). La graine est enfin composée de deux parties : le sillon central (1) et l'endosperme (2).

Les coupes transversales d'un grain de café vert mettent en évidence une ouverture centrale

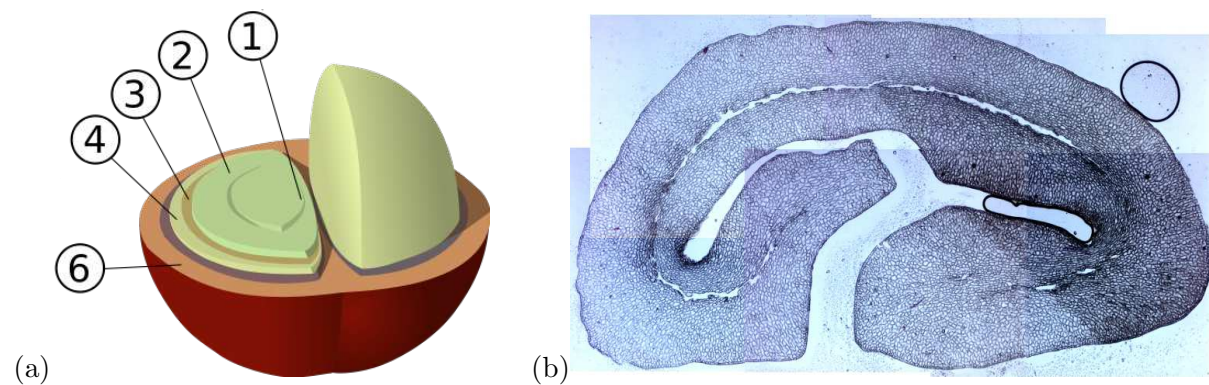


FIG. 3.3 – Le café : (a) architecture de la cerise (b) structure interne d'un grain par microscopie optique.

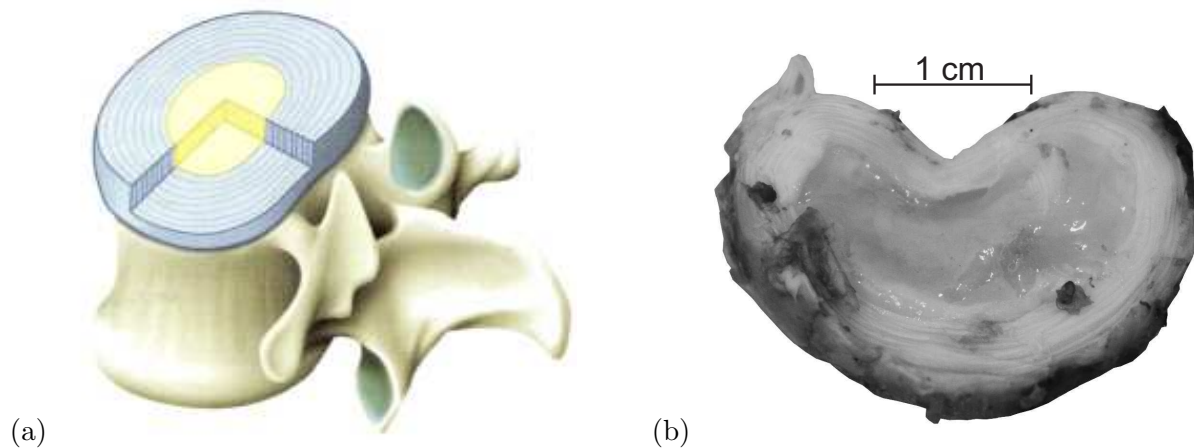


FIG. 3.4 – Architecture du disque intervertébral : (a) schématisation d'un corps vertébral et d'un disque, (b) photo d'un disque intervertébral de porc.

recouverte d'une pellicule argentée (Fig. 3.3b). L'observation par microscopie optique d'un grain de café montre une structure cellulaire rectangulaire et polyédrique arrangée en couches concentriques et caractérisée par des parois cellulaires très fines. Il s'agit d'un système tridimensionnel complexe formé de polysaccharides. Les techniques de coloration révèlent la présence de cellulose et de lignine dans les parois cellulaires.

Les tissus biologiques : le disque intervertébral

Élément anatomique très spécialisé, le disque intervertébral donne à la colonne vertébrale sa flexibilité et sa capacité à absorber les efforts. En fonctionnement physiologique, le disque subit principalement des contraintes de compression et de flexion. Pour résister à ces contraintes, le disque possède une architecture particulière composée de 2 zones : le nucléus pulposus au centre et l'annulus fibrosus en périphérie (Fig. 3.4). L'annulus est une structure tissée de fibres de collagène disposées en lamelles concentriques, impliquant une forte anisotropie de ses propriétés. À l'inverse, le nucléus, plus hydraté et d'apparence pâteuse, est un mélange isotrope de fibres de collagènes. Le nucléus, plus ou moins sphérique et incompressible, joue le rôle d'une rotule entre les vertèbres supérieure et inférieure. Il est maintenu en place par l'annulus en périphérie qui montre une grande résistance à la traction.

La structure microscopique de l'annulus fibrosus peut être décrite par un squelette solide (20% à 30%) saturé par du liquide physiologique (solution saline). La matrice solide est essentiellement composée de fibres de collagène et d'agrégats de protéoglycanes, leurs proportions respectives pouvant varier dans les différentes régions du disque (Fig. 3.5). Les cellules (chondrocytes et fibroblastes) présentes au sein du disque, participent à son homéostasie en synthétisant (ou en dégradant) les fibres de collagène et les chaînes de protéoglycanes. Ces agrégats de protéoglycanes sont porteurs de charges électriques négatives. Par des phénomènes électro-osmotiques, ils confèrent au disque un caractère hydrophile très prononcé, provoquant ainsi une surpression hydraulique au sein du nucléus pulposus. Cet état de pression interne améliore la résistance du disque aux efforts de compression tout en limitant sa déshydratation.

Pour les études expérimentales présentées ici, les disques proviennent soit de porcs charcutiers achetés en boucherie (6 mois), soit d'agneau d'élevage (3 mois) dans le cadre de la collaboration avec l'École Nationale Vétérinaire de Lyon.

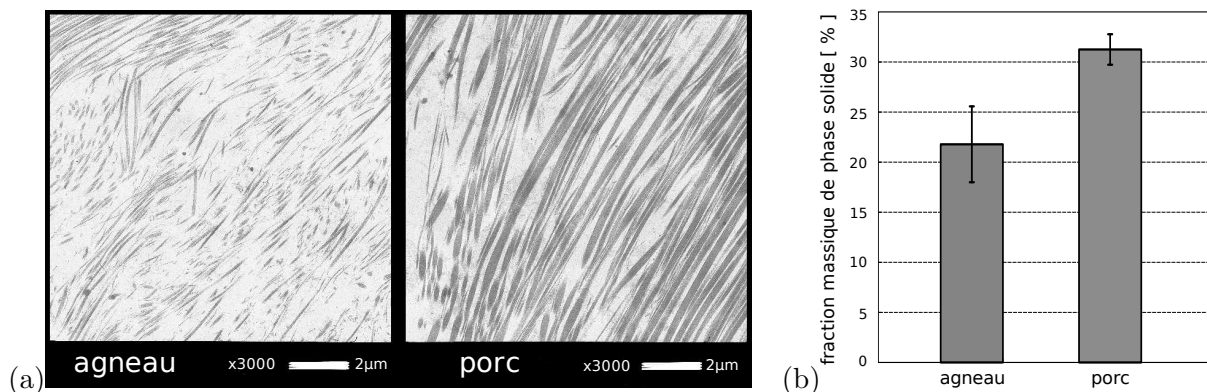


FIG. 3.5 – Structure microscopique du disque intervertébral : (a) images TEM de disques d'agneau et de porc, (b) composition.

3.2 Le rôle des interfaces dans le comportement des milieux complexes

Le point commun des milieux complexes présentés dans la partie précédente est la présence d'interfaces de très grandes extensions. Les propriétés mécaniques et thermodynamiques de ces interfaces sont déterminées par les phases adjacentes. Afin de satisfaire l'équilibre global, de forts gradients des grandeurs physiques (pression, vitesse, température, charges électriques, ...) s'établissent dans ces couches superficielles. De plus, ces régions interfaciales sont le siège de phénomènes couplés (mécanique, électrique, thermique, physico-chimique, ...) qui peuvent modifier considérablement l'état thermodynamique des phases.

On propose d'illustrer quelques aspects des phénomènes d'interface, et de présenter comment l'état thermodynamique de l'eau peut être représenté par le potentiel chimique.

3.2.1 Description microscopique de quelques interfaces

Dans le cas de l'eau, les différentes forces intermoléculaires qui assurent la cohésion en phase liquide et contrôlent ses propriétés physiques macroscopiques sont principalement de deux types :

- Les forces de Van der Waals regroupent les forces dipolaires (terme de Keesom), les forces de polarisation (terme de Debye) et les forces de dispersion (terme de London). Dans le cas de l'eau, les forces dipolaires sont prédominantes avec des énergies de l'ordre de 200 kJ/kg.
- Les forces d'association qui sont à l'origine des liaisons hydrogènes, sont de nature majoritairement électrostatique. Les énergies mises en jeu dans l'eau varient entre 500 et 2000 kJ/kg.

En comparaison, l'énergie cinétique due à l'agitation thermique à 30°C ($\frac{3}{2}kT$) est estimée à 150 kJ/kg.

A l'échelle de la physique macroscopique ou du milieu continu, l'ensemble de ces forces intermoléculaires et leurs dynamiques sont perceptibles à travers les propriétés physiques classiques d'une phase liquide (densité, viscosité, permittivité, ...). Par contre à l'interface entre deux phases, les molécules sont soumises à des interactions non équilibrées. Pour compenser ces déséquilibres, les molécules prennent des arrangements particuliers qui modifient profondément leur comportement. Ces régions font apparaître alors des gradients importants des propriétés physiques. En adoptant une vision macroscopique, une interface devient une région bi-dimensionnelle possédant des caractéristiques particulières capables de générer des sauts et discontinuités des quantités

physiques. Trois exemples sont présentés ci-dessous.

Les effets capillaires

A l'interface entre deux fluides non-miscibles, la structuration des molécules génère des forces perpendiculaires à l'interface. Ces effets sont décrits à l'échelle du milieu continu par la tension superficielle, σ , de nature attractive.

Dans un milieu poreux non-saturé, les conséquences de la tension superficielle se manifestent par la courbure des interfaces et des discontinuités de pression. Les conséquences sont le piégeage et la rétention d'eau, un accroissement de résistance mécanique, des couplages entre les écoulements des deux phases. L'eau ne peut plus s'écouler librement et son état thermodynamique est modifié par son environnement. De plus, les courbures interfaciales peuvent altérer considérablement la cinétique de changement de phase liquide/vapeur [Zhang et Wang, 2002; Zhang et al., 2002].

L'adsorption surfacique

Sur une surface solide, les forces de surface provoquent l'adsorption des molécules de vapeur bien avant que la pression n'atteigne sa pression de vapeur saturante. On parle de *physisorption* lorsque des liaisons faibles et réversibles sont impliquées (Vans der Waals, association), ou de *chimisorption* lorsque des liaisons chimiques mettent en jeu des énergies plus importantes. Ces dernières sont plus difficilement réversibles et engendrent des couches adsorbées mono-moléculaires.

Ces phénomènes sont à l'origine de l'hygroscopicité d'un milieu poreux qui décrit sa capacité à condenser et stocker l'humidité ambiante. Les couches d'eau adsorbées soumises à ces forces de surface voient leurs caractéristiques modifiées : elles sont peu mobiles, difficiles à extraire. L'eau vicinal présente entre les plaquettes d'argile aurait une densité 15% plus élevée que l'eau libre [Skipper, 1998; Park et Sposito, 2002]. Dans certains matériaux (bois, café, mangue, ...), les effets hygroscopiques se font ressentir pratiquement jusqu'à la saturation du milieu.

La double couche électrique

Certains matériaux présentent une charge électrique surfacique lorsqu'ils sont mis en contact avec une solution aqueuse. Différents mécanismes sont à l'origine de cette charge surfacique, dont les principaux sont :

- Ionisation de surface. Si l'interface solide/liquide contient des groupements acides ou basiques, leur dissociation au contact de la solution fait apparaître des charges électriques attachées à la phase solide. Quantitativement, cette charge électrique dépend des liaisons intramoléculaires de ces groupements et du pH de la solution. Ainsi, le PZC (Point of Zero Charge) correspond au pH de la solution permettant d'annuler la ionisation de surface. Au delà du PZC, la charge surfacique change de signe.
- Substitution isomorphique. Dans les couches cristallines tétraédriques ou octaédriques formant les plaquettes argileuses, certaines substitutions peuvent apparaître : des atomes Al^{3+} par un autre métal de valence plus faible (le plus souvent Mg^{2+}). Ces substitutions sont dites isomorphes car elles conservent la morphologie minéralogique.
- Adsorption ionique spécifique. Certains ions présents dans la solution peuvent être adsorbés sur la phase solide à l'issue d'une réaction chimique. Ils forment alors une couche chargée électriquement liée à la phase solide.

Dans la phase liquide adjacente, deux effets contraires sont en compétition. D'une part, les forces électro-statiques attirent les co-ions près de l'interface et repoussent les contre-ions et,

d'autre part, l'agitation thermique tend à homogénéiser les concentrations. La modélisation la plus utilisée a été proposée par Gouy [1910] et Chapman [1913], elle donne la répartition des charges électriques au voisinage d'une surface plane par l'intermédiaire de l'équation de Poisson-Boltzmann. L'approximation de Debye-Hückel conduit à une forme linéarisée et permet de calculer l'épaisseur caractéristique de la double-couche électrique (longueur réciproque de Debye). En particulier, elle montre que l'épaisseur est inversement proportionnelle à la concentration ionique de la solution.

Différentes extensions ont été développées afin de prendre en compte la taille spécifique des ions ou des processus d'adsorption ionique plus détaillés [Stern, 1924; Grahame, 1947]. Ces modélisations distinguent une couche compacte liée à la phase solide, et une couche diffuse régie par le modèle de Gouy-Chapman.

Ainsi, la solution présente au voisinage de la phase solide a des caractéristiques physiques modifiées par l'excès de cations ou d'anions. Elle devient sensible à un champ électrique extérieur, ou induit elle-même des effets électriques lors de son déplacement. Ces interactions avec son environnement modifient son état thermodynamique.

3.2.2 Analyse macroscopique des effets d'interface : le potentiel chimique

L'ensemble de ces interactions modifient l'état de l'eau, mais pas de manière homogène. Ces effets dépendent de la géométrie microscopique (variations de courbures), mais aussi de l'hétérogénéité chimique des interfaces liée à la nature des matériaux. Une description microscopique peut devenir irréalisable. La quantité macroscopique qui permet de représenter l'état thermodynamique d'un composé est le *potentiel chimique*. Une définition énergétique est donnée par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S,V,m_j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T,P,m_j \neq i} \quad (3.1)$$

Le potentiel chimique rend compte de l'énergie nécessaire pour enlever ou ajouter une unité de masse d'un constituant i du système. Il se définit par rapport à une valeur de référence, généralement prise nulle pour de l'eau libre à pression atmosphérique. Dans le cas des milieux qui nous intéressent, le potentiel chimique traduit une *énergie de liaison* de la phase fluide au sein du réseau poreux et a des valeurs négatives.

Considérant un constituant i présent dans deux phases distinctes α et β séparées par une membrane semi-perméable au constituant i , le second principe de la thermodynamique conduit à [Guggenheim, 1965] :

$$(\mu_{\alpha i} - \mu_{\beta i}) dm_{\beta i} \geq 0 \quad (3.2)$$

Cela signifie que le constituant i se déplace de la phase où son potentiel chimique est le plus fort vers la phase où il est le plus faible, de façon à revenir vers un équilibre défini par :

$$\mu_{\beta i} = \mu_{\alpha i} \quad (3.3)$$

On notera l'analogie avec la température lors du transfert de chaleur, pour inférer que le potentiel chimique est *la* fonction d'état incontournable pour décrire les transferts de matière.

3.2.3 Techniques de mesures

Il n'existe pas de capteur simple pour accéder au potentiel chimique ; la mesure s'appuie sur une interprétation de la propriété fondamentale : « le potentiel chimique d'une espèce a la même valeur dans toutes les parties du système où il est présent et qui sont en communication par des frontières perméables à l'espèce considérée ». L'évaluation du potentiel chimique dans une partie d'un système en équilibre donne sa valeur dans les autres parties ; la partie utilisée acquiert alors

le statut d'appareil de mesure. Dans la suite, on présente différentes techniques couramment utilisées en géotechnique pour mesurer le potentiel chimique de l'eau, plus une nouvelle méthode en cours de développement, généralisable à toute phase fluide dans un milieu poreux.

Mesure tensiométrique

La mesure de la dépression de l'eau permet de rendre compte des effets capillaires à travers la définition du potentiel chimique d'une phase liquide pure donnée par :

$$\mu_e = \mu^0(T) + \frac{p_e}{\rho_e^*} \quad (3.4)$$

où μ^0 est une valeur de référence, choisie de façon à avoir un potentiel chimique nul pour de l'eau libre à pression atmosphérique. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un tensiomètre. Lorsque la teneur en eau décroît et que les effets capillaires s'accroissent, l'utilisation de la boîte de Richard permet d'étendre le domaine de mesure en appliquant une surpression de la phase gazeuse. Cette méthode permet d'atteindre des succions de l'ordre de 0.5 MPa.

Méthode osmotique

Si la liaison de l'eau à la phase solide devient plus forte, il est possible d'atteindre des énergies plus importantes en modifiant le potentiel chimique de l'eau par ajout d'un soluté. L'échantillon à tester, enrobé d'une membrane semi-perméable à l'eau, est plongé dans une solution de polyéthylène glycol (PEG) [Delage et Cui, 2008]. La pression osmotique, π , générée par la différence de concentration en soluté entre l'eau pure présente dans l'échantillon et la solution externe provoque une déshydratation du matériau. Le potentiel chimique de l'eau est évalué par la relation :

$$\mu_e = \mu^0(T) + \frac{p_e - \pi}{\rho_e^*} \quad (3.5)$$

où la pression osmotique, π , est donnée en fonction de la concentration en soluté, C , par la loi de Van't Hoff :

$$\pi = RTC \quad (3.6)$$

Cette méthode ne peut être mise en œuvre que si la phase liquide reste continue, et trouve un intérêt, par exemple, dans l'étude des gels. Cependant, elle s'accompagne généralement d'une déformation de la phase solide, et l'identification du potentiel chimique à volume constant n'est pas forcément aisé.

Isotherme de sorption/désorption

Lorsque la teneur en eau diminue, les couches d'eau adsorbées sur la phase solide deviennent prépondérantes et font apparaître les effets des interactions d'adsorption sur l'état thermodynamique de l'eau. La phase liquide est généralement discontinue, fortement liée à la phase solide, et se présente sous forme de couches d'une dizaine de molécules. Dans cette situation, les propriétés de la phase liquide sont difficilement mesurables directement, et il est plus aisé de mesurer les caractéristiques de la phase gazeuse en s'appuyant sur la relation 3.3. A l'équilibre, les potentiels de l'eau sous formes liquide et vapeur sont égaux, ce qui conduit à :

$$\mu_e = \mu_v = \mu^0(T) + \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{p_v}{p^0} \right) \quad (3.7)$$

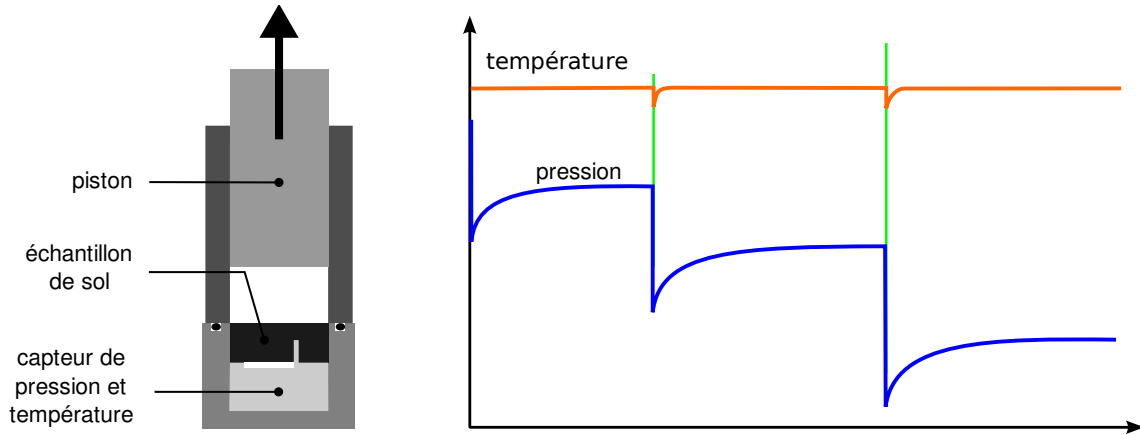


FIG. 3.6 – Schéma de principe du dispositif de mesure des isothermes de sorption/désorption.

où P^0 est une pression de référence tel que le potentiel chimique de l'eau libre soit nul, ce qui se traduit par :

$$\mu_e = \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{p_v}{p_{vs}} \right) = \frac{RT}{M} \ln (a_w) \quad (3.8)$$

Ainsi, l'activité, a_w , de l'eau liquide est évaluée avec l'humidité relative de la phase gazeuse. Cette humidité peut être réglée, par exemple, par des solutions salines (KOH , $NaCl$, ...), permettant d'avoir, à l'équilibre, la teneur en eau correspondante du milieu poreux étudié.

Une nouvelle méthode de mesure

[Thèse : S. Ouoba]

Le principe de détermination des isothermes de sorption/désorption décrit précédemment est pratique à mettre en œuvre car la régulation de la pression de vapeur d'eau par des solutions salines est simple et précise. Cependant, l'extension à toute phase fluide ou solution n'est pas directe car il n'existe pas de technique générale pour contrôler la pression de vapeur d'un liquide quelconque. Dans cet objectif, nous proposons une démarche originale pour mesurer la pression de vapeur de la phase liquide présente dans le matériau.

Le principe consiste à appliquer une série de dépressions contrôlées sur la phase gazeuse du milieu poreux étudié, et de mesurer la pression totale résultante (Figure 3.6). En supposant que le volume liquide évaporé entre deux paliers est négligeable, c'est à dire que la teneur en liquide est constante au cours d'un essai, les inconnues sont le volume total initial de la phase gazeuse dans le dispositif, V_0 , la quantité d'air sec présente dans cet espace, n_a , et la pression de vapeur du liquide considéré, P_v . Ces trois quantités étant constantes au cours d'un essai, cela nécessite au moins trois paliers d'équilibre pour déterminer la pression de vapeur, donc le potentiel chimique du liquide adsorbé dans le milieu poreux en utilisant la relation 3.8.

Cette technique opératoire a été validée sur des solutions salines seules, et comparée avec succès à la méthode des solutions salines décrite dans la section précédente. Les isothermes de désorption de l'heptane et du TCE dans un sol (sable de Nasso, SLA) ont ainsi pu être établies. Ensuite, cette approche permet d'évaluer l'influence d'un composé dissous dans la phase liquide sur les pressions de vapeur d'eau d'équilibre, comme par exemple la présence de sel. Des extensions sont en cours pour déterminer conjointement les pressions de vapeur d'équilibre d'un mélange de deux fluides miscibles et volatils. Ceci est possible si les deux fluides ont des caractéristiques très différentes, comme c'est le cas avec une faible quantité de TCE dissous dans l'eau.

3.2.4 Intérêt de ce point de vue

Lorsque les interactions liées aux effets de surface deviennent prédominants devant celles présentes dans une phase fluide libre, le concept de pression perd son sens et doit être remplacé par le potentiel chimique. Ce concept rend compte de l'action de l'environnement sur un constituant et permet de quantifier l'énergie de liaison d'un fluide en équilibre au sein d'un milieu poreux. L'intérêt de cette approche est de proposer une propriété énergétique générale valable quelque soit la nature de l'interaction physique qu'elle représente (tension superficielle, adsorption, électrostatique, ...). De même que les concepts de pression et température proposent des quantités homogénéisées à l'échelle d'une mole représentatifs d'un ensemble de phénomènes moléculaires, le potentiel chimique donne une vision macroscopique des interactions chimiques moléculaires. Cependant, le potentiel chimique souffre d'une mauvaise "réputation", qui contraste avec la compréhension intuitive qu'on peut avoir des autres variables intensives (peut-être que l'attribut "chimique" associé à ce concept en est l'origine). Le fait qu'il n'existe pas d'appareil de mesure universel pour évaluer le potentiel chimique ne peut pas être un handicap à son intérêt théorique, surtout lorsqu'on le compare avec la température du fait de la diversité des techniques thermométriques.

Une illustration en mécanique des sols peut être présentée lors de l'établissement de la courbe caractéristique qui traduit les capacités de rétention d'eau. L'habitude veut qu'on représente sur un même graphe les résultats obtenus par la méthode tensiométrique et par les isothermes de désorption. Cela conduit à traduire les mesures d'humidité relative en pression hydraulique en utilisant les relations de Kelvin et Laplace établies pour décrire une interface liquide/gaz sphérique :

$$-\ln\left(\frac{p_{veq}}{p_{vs}}\right) = \frac{2\sigma M}{r\rho_e^*RT} \quad (3.9)$$

$$= (p_g - p_e) \frac{M}{\rho_e^*RT} \quad (3.10)$$

Pour observer une déviation par rapport à l'équilibre de $p_{veq}/p_{vs} = 0.9$, le rayon de courbure, r , doit être d'environ $10nm$, soit de l'ordre d'une trentaine de molécules d'eau. On atteint ici les limites de validité de la physique macroscopique, ce qui rend les relations de Laplace et Kelvin inadéquates pour expliquer les effets hygroscopiques. Une alternative thermodynamiquement cohérente consiste à représenter les capacités de rétention d'un sol sur toute la gamme de teneur en eau en utilisant le potentiel chimique.

La figure 3.7 présente les courbes caractéristiques de deux sols (sable de Nasso et SLA) écrites en terme de potentiel chimique. On remarque que les énergies mises en jeu par les interactions d'adsorption (domaine hygroscopique) sont bien supérieures à celles générées par les effets capillaires (domaine pendulaire et funiculaire). Cette notion peut être étendue à une large gamme de matériaux poreux impliquant des mécanismes de rétention d'eau très différents. La figure 3.8 montre l'évolution du potentiel chimique en fonction de la teneur en eau pour un ensemble de milieux étudiés au laboratoire. Le potentiel chimique présente une forme générale commune quelque soit le type de matériau, mais les niveaux d'énergie sont très différents et traduisent la diversité des mécanismes microscopiques de rétention d'eau.

On peut remarquer de plus que les niveaux d'énergie mis en jeu par les effets hygroscopiques sont comparables à l'énergie cinétique d'agitation moléculaire, et ne peuvent donc pas être négligés dans la modélisation du comportement.

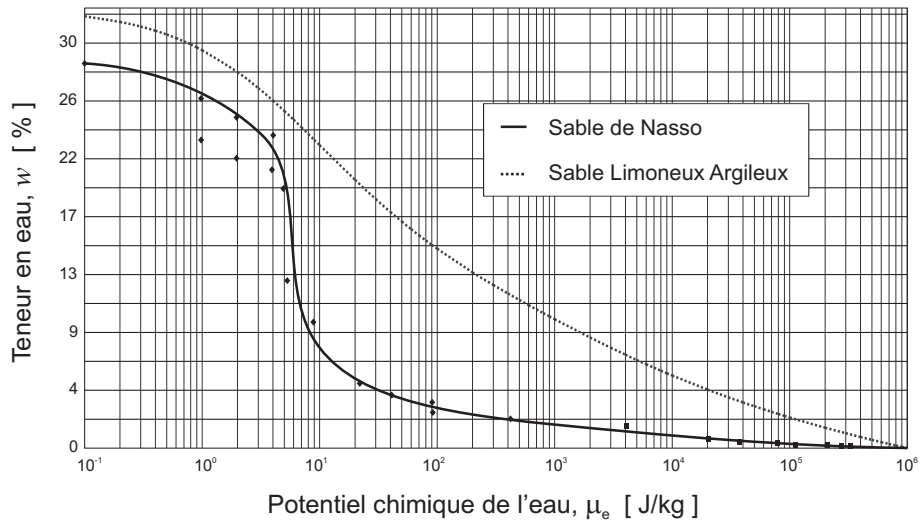


FIG. 3.7 – Courbes caractéristiques du sable de Nasso et du sable limoneux argileux.

3.3 Différentes approches de modélisation

Les milieux étudiés sont rarement en équilibre thermodynamique, et la modélisation de leurs comportements doit rendre compte de leurs réponses à des stimuli externes (conditions aux limites, transferts, ...) ou internes (réactions chimiques, ...). Cette modélisation fait toujours intervenir une échelle microscopique où réside toute la complexité physique du milieu, et une échelle macroscopique associée à notre ambition d'établir une représentation homogénéisée. Pour

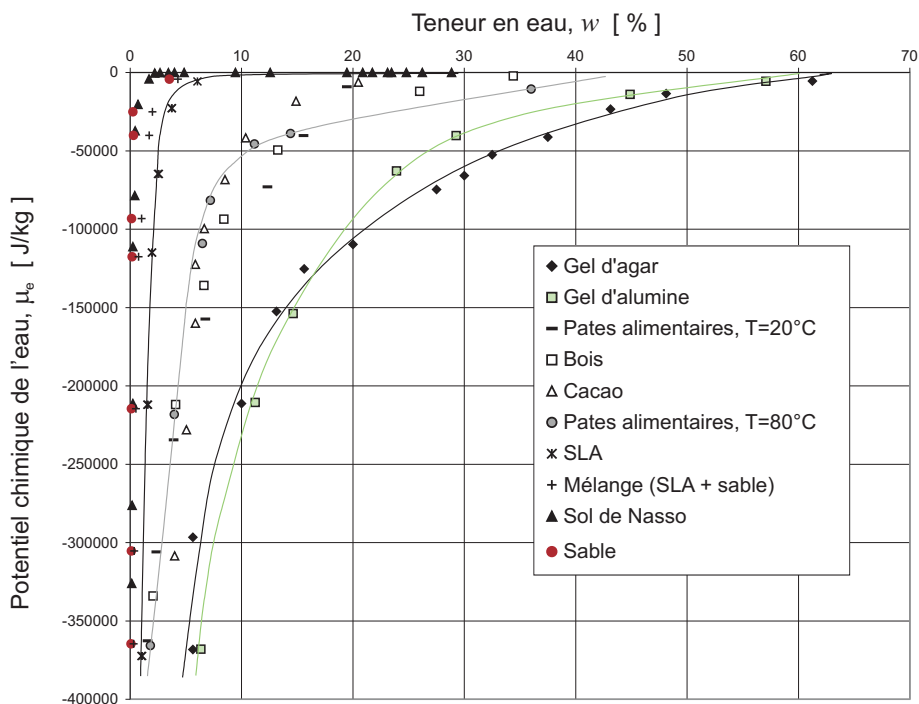


FIG. 3.8 – Variation du potentiel chimique de l'eau dans divers milieux complexes.

développer une vision macroscopique du problème considéré, nous pouvons nous appuyer sur la physique microscopique et utiliser une approche par changement d'échelle micro/macro ou aborder la modélisation directement à l'échelle macroscopique.

Quelques unes des ces approches théoriques sont présentées ci-dessous.

3.3.1 Les méthodes de changement d'échelle

Principes et généralités

Les méthodes de changement d'échelle ont un objectif double. D'une part, elles conduisent, sous certaines conditions, à une représentation macroscopique des phénomènes étudiés. D'autre part, ces méthodes proposent un lien explicite entre les deux échelles considérées afin de définir complètement les propriétés macroscopiques, et leurs dépendances sur les caractéristiques microscopiques. Dans cette démarche, l'analyse adimensionnelle des ordres de grandeurs permet d'identifier les phénomènes microscopiques prépondérants qui conditionnent le comportement à l'échelle macroscopique. Ces méthodes offrent des outils mathématiques généraux qui ont permis de couvrir un large spectre d'application dans la modélisation des milieux poreux : écoulement monophasique ou diphasique, transport dispersif, thermique, acoustique, comportement mécanique, ...

La possibilité d'utiliser une méthode de changement d'échelle repose sur les deux hypothèses géométriques suivantes :

- Séparation des échelles : La longueur caractéristique des hétérogénéités de l'échelle microscopique doit être très petite devant la longueur caractéristique des phénomènes à l'échelle macroscopique. Cette hypothèse exclue donc les milieux à structure fractale et multi-échelles tels qu'on peut les rencontrer dans certaines parties de l'os cortical. Cependant une large gamme de milieux poreux satisfont cette condition.
- Périodicité : Le milieu poreux est périodique et peut donc être entièrement représenté par une cellule unitaire. Même si la périodicité n'existe pas dans la nature, cette hypothèse sous-entend que toute la complexité microscopique doit être contenue dans la cellule unitaire, rejoignant ainsi le concept de VER.

Basé sur ces principes, deux techniques ont été développées. D'une part, la *prise de moyenne volumique* est une approche physique, nécessitant plus de finesse pour l'évaluation des ordres de grandeur des différents opérateurs, mais conduit toujours à un modèle macroscopique. D'autre part, l'*homogénéisation des milieux périodiques* est une approche mathématique plus rigoureuse, qui permet de distinguer les configurations homogénéisables de celles qui ne le sont pas. Dans certaines situations, les deux approches conduisent à des modèles macroscopiques équivalents.

La technique de prise de moyenne volumique

La méthode de *prise de moyenne volumique* est basée sur la définition d'un opérateur de moyenne, $\{ \}$, défini sur un volume, V , correspondant au VER :

$$\{ \psi \} = \frac{1}{V} \int_V \psi dV \quad (3.11)$$

Dans un milieu polyphasique où des interfaces et discontinuités sont présentes, les théorèmes de prise de moyenne permettent d'écrire le gradient d'une grandeur macroscopique, $\{ \psi \}$, en fonction de la moyenne de son gradient microscopique :

$$\nabla \{ \psi \} = \{ \nabla \psi \} - \frac{1}{V} \int_A \mathbf{n} \psi dS \quad (3.12)$$

où A représente l'interface de l'espace physique où la grandeur ψ est définie, et \mathbf{n} la normale à cette interface. Pour être cohérent avec l'hypothèse de séparation des échelles, le volume de prise de moyenne, V , doit être grand par rapport à la longueur caractéristique microscopique, et petit par rapport à la longueur caractéristique de l'échelle macroscopique.

Dans ces conditions, une grandeur microscopique peut se décomposer spatialement sous la forme d'une somme de sa grandeur moyenne macroscopique, $\{\psi\}$, et d'une fluctuation microscopique $\tilde{\psi}$:

$$\psi = \{\psi\} + \tilde{\psi} \quad (3.13)$$

Compte tenu de l'hypothèse de séparation des échelles, il est raisonnable de considérer que :

$$\{\tilde{\psi}\} = 0 \quad \text{et} \quad \tilde{\psi} \ll \psi \quad (3.14)$$

Partant d'un problème microscopique écrit sous la forme :

$$F(\psi) = 0 \quad (3.15)$$

où ψ désigne l'ensemble des inconnues, et F l'ensemble des équations, la technique mathématique est décrite par les étapes suivantes.

1. L'application de l'opérateur de moyenne volumique au problème microscopique et l'utilisation de la décomposition spatiale conduit à :

$$\{F(\psi)\} = F^* \left(\{\psi\}, \tilde{\psi} \right) \quad (3.16)$$

où F^* décrit le nouveau problème défini à l'échelle macroscopique.

2. Dans ce problème, trop d'inconnues apparaissent. La fermeture s'obtient en introduisant la décomposition spatiale dans le problème microscopique :

$$F \left(\{\psi\} + \tilde{\psi} \right) = 0 \quad (3.17)$$

Une solution approchée peut être obtenue sous une forme linéaire :

$$\tilde{\psi} = \mathbf{B}_1 \{\psi\} + \mathbf{B}_2 \nabla \{\psi\} + \dots \quad (3.18)$$

où \mathbf{B} représente les variables de fermeture. L'introduction de cette solution approchée dans le problème microscopique (Eq. 3.17) conduit à l'écriture de plusieurs *problèmes de fermeture*. Sous certaines conditions temporelles, ces problèmes peuvent être considérées stationnaires.

3. Finalement, l'introduction de la solution (3.18) dans le problème macroscopique (3.16) conduit à :

$$F^* (\{\psi\}) = 0 \quad (3.19)$$

La résolution des problèmes de fermeture sur la cellule unitaire permet de déterminer explicitement les coefficients effectifs qui apparaissent dans le problème macroscopique (Eq. 3.19).

Depuis sa première mise en forme par Slattery [1967]; Whitaker [1967]; Marle [1967], le premier changement d'échelle (de l'échelle du pore à l'échelle de Darcy) a été extensivement traité, concernant l'écoulement monophasique [Whitaker, 1986a], l'écoulement diphasique [Whitaker, 1986b] ou le problème de transport [Eidsath et al., 1983; Quintard, 1993]. Ces études ont permis d'obtenir des expressions explicites des propriétés locales (perméabilité, tenseur de dispersion, ...) en fonction de la micro-structure. La théorie de la prise de moyenne à grande échelle (de l'échelle locale à la grande échelle) a été formalisée plus récemment dans le cas de l'écoulement monophasique [Quintard et Whitaker, 1987] et diphasique dans des milieux poreux hétérogènes [Quintard et Whitaker, 1988].

L'homogénéisation des milieux périodiques

Le rapport des longueurs caractéristiques des deux échelles de description permet de définir le petit paramètre, ε . Ainsi, il existe deux variables d'espace adimensionnelles considérées indépendantes grâce à l'hypothèse de séparation des échelles, \mathbf{y} à l'échelle microscopique et \mathbf{x} à l'échelle macroscopique. Toute grandeur physique peut alors être exprimée sous la forme d'un développement asymptotique dont chaque terme est associé à un ordre du petit paramètre ε , traduisant les perturbations à des échelles de plus en plus fines :

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \psi^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon\psi^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2\psi^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (3.20)$$

En adoptant un point de vue macroscopique, le gradient adimensionnel d'une quantité, ψ , s'écrit :

$$\nabla\psi = \varepsilon^{-1}\nabla_{\mathbf{y}}\psi + \nabla_{\mathbf{x}}\psi \quad (3.21)$$

La mise sous forme adimensionnelle d'une équation de bilan fait apparaître plusieurs nombres adimensionnels. La démarche générale consiste à étudier tous les ordres de grandeur (ε^{-1} , ε^0 , ε^1 , ...) de ces nombres adimensionnels, car chaque configuration conduit à un modèle macroscopique différent. Dans un cas précis, l'introduction des développements asymptotiques (Eq. 3.20) et de la décomposition du gradient (Eq. 3.21) dans l'équation de bilan permet d'identifier les problèmes aux différents ordres de grandeur du paramètre ε .

Généralement, l'homogénéisation des équations aux ordres les plus bas conduit à la définition des variables macroscopiques, $\{\psi^0\}$, et au modèle macroscopique, alors que les problèmes aux ordres de grandeur plus élevés traduisent les problèmes locaux à l'échelle de la cellule unitaire qui serviront au calcul des propriétés macroscopiques. Ces problèmes locaux sont similaires aux problèmes de fermeture mis en forme avec la technique de prise de moyenne volumique.

Développé à l'origine par Sanchez-Palencia [1980], la formalisation pour les structures périodiques a été proposée par [Auriault, 1991]. Sa mise en œuvre a permis de traiter un ensemble de problèmes de transfert en milieux poreux concernant l'écoulement [Royer et Auriault, 1994], le transport dispersif [Auriault et Adler, 1995] ou les systèmes à double-porosité [Auriault et Royer, 1993]. Son avantage par rapport à la méthode de prise de moyenne volumique, est d'avoir pu aborder les problèmes liés au comportement mécanique des milieux poreux déformables [Auriault et al., 1990; Auriault et Royer, 1993; Moyne et Murad, 2003].

3.3.2 La mécanique des « milieux granulaires »

Le comportement mécanique particulier des milieux granulaires trouve son origine à l'échelle locale, au niveau des interactions entre grains. Dans ce contexte, les modélisations numériques basées sur des approches en éléments discrets constituent des outils privilégiés pour étudier l'influence des phénomènes locaux sur le comportement macroscopique des milieux granulaires. Dans ce type d'approche, le mouvement de chaque grain est indépendant et régi par les équations de la dynamique, alors que la complexité est introduite localement à travers des lois d'interactions variées (contact, frottement, cohésion, ...).

Depuis les premières simulations effectuées par Cundall et Strack [1979], plusieurs méthodes en éléments discrets ont été développées. On peut distinguer deux grandes familles :

- Les méthodes de type implicite, telle que la méthode “Non Smooth Contact Dynamics”, développée par Moreau [1994] et Jean [1999], particulièrement adaptée à la prise en compte des contacts unilatéraux multiples.
- Les méthodes de type explicite, telles que les méthodes “Molecular Dynamics”, développées à l'origine pour la simulation numérique des gaz [Allen et Tildesley, 1987; Gerschel, 1995]. Ces méthodes nécessitent la régularisation des interactions entre grains, mais permet la prise en compte de lois d'interactions plus variées.

Largement appliquées au cas de matériaux granulaires sans cohésion [Radjaï, 1999; Moreau, 2000; Masson et Martinez, 2001], le cas de la cohésion entre grains a été étudié en terme d'actions normales et tangentielles entre grains [Nicot et Darve, 2005], et en terme d'actions combinées [Delemne et al., 2004]. Le cas de la cohésion par capillarité a été abordé pour des empilements monodisperses [Lian et al., 1998; Mikami et al., 1998; Gröger et al., 2003; Thornton et al., 2004].

Dans le cas des milieux poreux, et plus particulièrement des sols, un code de simulation des milieux granulaires est un outil numérique pour réaliser le changement d'échelle micro→macro, en analysant l'influence des propriétés locales sur le comportement macroscopique.

3.3.3 L'approche phénoménologique

Dans ce cadre, un milieu complexe est perçu comme une superposition de milieux continus en interactions. Ainsi, les équations de conservation de la Mécanique des Milieux Continus et les principes de la Thermodynamique peuvent être appliqués directement à l'échelle macroscopique. Aucune hypothèse n'est faite a priori sur la micro-structure ni sur la physique microscopique. De ce point de vue, cette approche n'est pas une technique pour construire un modèle macroscopique, mais constitue un cadre général de modélisation, et peut donner la forme des relations phénoménologiques qui respectent les principes fondamentaux. Cette démarche est souvent associée à une étude expérimentale, car elle fournit les forces et flux qui doivent être mesurés pour identifier les propriétés d'un matériau.

Plusieurs points de vue ont été développés :

- La **Théorie des Mixtures** ou **Théorie des Mélanges**, proposée par Truesdell et Toupin [1960] et reprise par Garrido et al. [1980]; Yeung [1990]; Vidal et al. [1994]; Gu et al. [1998]; Huyghe et Janssen [1999], décrit le milieu complexe comme un mélange de constituants sans faire de distinction entre les phases. Cette démarche conduit à des lois d'interactions entre constituants ou à des propriétés dont le sens physique est délicat à établir : masse volumique réelle d'un ion en solution, pression partielle en phase liquide, ...
- La **Théorie des Milieux Polyphasiques** est une extension de la théorie des mélanges à des systèmes constitués de plusieurs phases. Cette approche, issue des idées proposées par Prigogine et Mazur [1951], a été étendue aux milieux poreux par Bénét [1981] et Bowen [1982]. Elle a l'avantage de conserver la structure hiérarchique et polyphasique du milieu, chaque phase étant elle-même composée de plusieurs constituants. Les relations fondamentales de mécanique et de thermodynamique sont écrites à l'échelle de la phase en suivant son mouvement barycentrique.

Les grandes lignes de l'approche pour construire une modélisation macroscopique sont données par les étapes suivantes :

1. Les équations de conservation de la masse sont écrites pour chaque constituant, ceci afin d'inclure les phénomènes de diffusion et les réactions chimiques.
2. Les bilans de quantité de mouvement sont écrits à l'échelle de la phase, et font apparaître des termes sources pour représenter les échanges aux interfaces à l'intérieur du VER.
3. Le bilan d'énergie interne est écrit pour le système complet considéré comme un système fermé.
4. Le bilan d'entropie global est déduit de l'équation de Gibbs écrite pour chaque phase. Ceci requiert de s'appuyer sur le postulat de *l'état local* qui permet l'extension de la thermostatique à des milieux en non-équilibre. Il stipule que, pour un milieu continu, les états d'énergie sont entièrement caractérisés par les seules variables d'état définies à l'équilibre [Coussy, 2004].

5. La source du bilan d'entropie conduit à l'identification des dissipations, signatures des phénomènes irréversibles.

La dissipation totale s'écrit sous la forme d'une somme de produits des flux thermodynamiques, J_i , par les forces généralisées, X_i :

$$\chi T = - \sum_i J_i X_i \geq 0 \quad (3.22)$$

Une possibilité d'exploitation de cette dissipation est de la linéariser dans un voisinage de l'équilibre. Ceci conduit à écrire chaque flux comme une combinaison linéaire des différentes forces :

$$[\mathbf{J}] = - [\mathbf{L}] [\mathbf{X}] \quad (3.23)$$

et fait apparaître une matrice des *coefficients phénoménologiques*, $[\mathbf{L}]$. La diagonale de cette matrice représente les phénomènes directs (loi d'Ohm, Darcy, Fourier, ...) alors que les coefficients extra-diagonaux rendent compte des couplages (effet Peltier, Soret, électro-osmose, ...). Dans le cadre de TPI linéaire, ces coefficients sont uniquement fonction des variables d'état qui caractérisent l'équilibre, mais ne dépendent ni des gradients de ces variables d'état ni des contraintes qui maintiennent le système hors-équilibre.

Ces relations phénoménologiques permettent de "fermer" le système constitué des équations de bilan. Cependant, le nombre de coefficients phénoménologiques introduits dépasse souvent les possibilités de caractérisations expérimentales. Certains principes conduisent à simplifier la matrice des coefficients :

- Le principe de Curie stipule que les phénomènes dont les ordres de tensorialité sont différents ne peuvent pas être couplés entre eux.
- Les relations de réciprocité d'Onsager établissent la symétrie de la matrice des coefficients phénoménologiques.
- On néglige généralement les couplages entre les phénomènes homogènes (qui s'exercent au sein des phases comme la diffusion) et hétérogènes (qui s'exercent aux interfaces comme la filtration).

Les relations phénoménologiques établies font l'objet ensuite d'une investigation expérimentale pour déterminer, d'une part, le domaine de validité où la linéarité flux/force est vérifiée, et d'autre part, la valeur de ces coefficients en fonction des configurations.

3.3.4 Les différences entre les points de vue

Pour aborder la modélisation des milieux complexes, deux philosophies se distinguent naturellement, le changement d'échelle cherche à construire théoriquement des modèles macroscopiques, alors que l'approche phénoménologique postule des relations macroscopiques qui doivent être vérifiées expérimentalement. Certains aspects des différences entre ces deux points de vue sont présentés ci-dessous.

L'intérêt des méthodes de **changement d'échelle** est de construire un lien effectif entre les deux échelles considérées. Ceci se traduit d'une part par une définition explicite des variables macroscopiques, et d'autre part par un moyen de calculer les propriétés physiques qui caractérisent le système. L'étude des expressions de ces propriétés permet en outre d'identifier les phénomènes microscopiques prépondérants qui conditionnent le comportement macroscopique.

Cependant, choisir cette approche suppose la connaissance complète du problème à l'échelle microscopique, tant au niveau de la géométrie des phases et interfaces, qu'au sujet de la description physique des phénomènes. Cela conduit à considérer des géométries idéales (arrangement

de sphères, réseaux de pores) et des lois de comportement classiques (fluide de Stokes, élasticité linéaire, diffusion isotrope, ...). Les interactions aux interfaces se réduisent à des conditions d'adhérence ou de glissement (effet Klinkenberg).

On comprend alors que ces méthodes ont surtout permis de capturer la complexité géométrique des milieux polyphasiques. Ainsi, un second changement d'échelle a pu être abordé : de l'échelle de Darcy à une échelle supérieure incluant des hétérogénéités de propriétés. Dans ce cadre, des géométries plus complexes ont pu être traitées, comme des systèmes aléatoires issus de représentations géo-statistiques.

Une **approche phénoménologique** propose un cadre théorique cohérent pour traiter les couplages entre divers phénomènes, en accord avec les principes fondamentaux. Elle permet de prévoir a priori quelle est la force thermodynamique responsable d'un phénomène de transfert, mais aussi quel couplage est susceptible d'exister. Comme aucune hypothèse microscopique n'est faite, la complexité géométrique et physique peut toujours être prise en compte.

Bien sûr, cette démarche ne donne que la forme des lois macroscopiques, mais aucune information sur les propriétés physiques introduites dans ces lois. Le recours à une détermination expérimentale est inévitable. C'est alors dans le cadre expérimental que le lien entre les échelles peut être envisagé, en observant l'influence des paramètres microscopiques sur le comportement macroscopique.

Il est évident que ces deux approches ne sont pas concurrentielles, mais plutôt complémentaires, et proposent deux angles de vue différents. Les méthodes de changement d'échelle s'appuient sur des milieux idéalisés, alors que l'approche phénoménologique s'intéresse plutôt aux milieux réels. En pratique, ces approches théoriques sont développées dans des communautés scientifiques disjointes, et il serait important de rendre plus perméable la frontière entre les deux.

Chapitre 4

Transferts en phases fluides

Introduction

Ce chapitre s'intéresse aux transferts en phases liquide et gazeuse dans des milieux poreux considérés indéformables. La première partie traite le problème du transport convectif et dispersif dans des milieux hétérogènes sur plusieurs échelles d'observation. Dans ces structures, c'est la complexité géométrique qui nécessite le développement de modélisations appropriées.

Ensuite, des interactions plus complexes sont étudiées dans le cadre d'une modélisation thermodynamique des milieux poreux non-saturés. Je me focalise sur deux phénomènes en particulier : l'électro-osmose qui met en jeu des interactions électriques entre les phases solide et liquide, et le changement de phase qui révèle l'importance des effets hygroscopiques lors des transferts liquide/gaz.

Enfin, ce cadre de modélisation est utilisé pour analyser les mécanismes de transfert d'eau et de vapeur dans les régimes hygroscopique et pendulaire, et appliquer ces résultats à l'étude des transferts d'eau en sol aride.

4.1 Mise à l'échelle du transport dispersif en milieux poreux hétérogènes

[Thèse : F. Cherblanc – publications : A1, A5, A6, A11, A12]

L'étalement d'une pollution dans un aquifère en écoulement est lié aux processus de transport convectif et dispersif. Les origines microscopiques des phénomènes dispersifs sont bien maîtrisées à l'échelle de Darcy (échelle locale), cependant, les expérimentations sur site ont révélées des coefficients de dispersion bien plus élevés que ceux mesurés en laboratoire, et des courbes d'élution asymétriques "anormales" dans le sens où elles ne peuvent pas être représentées par une équation de transport classique [Gelhar et al., 1992].

Les structures géologiques sont en général très hétérogènes sur plusieurs échelles d'observation et présentent une variabilité spatiale des propriétés d'écoulement (porosité, perméabilité, ...) sur plusieurs ordres de grandeur (Fig. 4.1). Les nombreux processus de transport intervenant aux différentes échelles exhibent des temps caractéristiques si différents, que, localement, la concentration dans les différentes régions n'est jamais en équilibre : l'hypothèse d'*équilibre local* doit être remise en cause. Le transport dans de telles structures est contrôlé principalement par

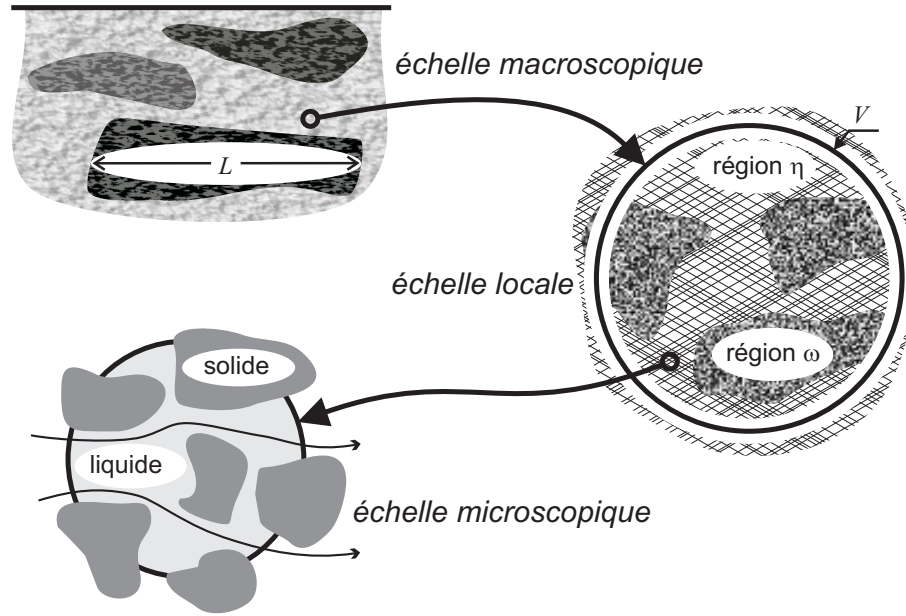


FIG. 4.1 – Les 3 échelles caractéristiques du problème.

les chemins préférentiels d'écoulement (réseaux de fractures) et des effets de retard dans des zones de rétention.

Lors d'une simulation numérique du transport miscible à l'échelle de l'aquifère ($\approx km$), un niveau de discrétisation "raisonnable" ($\approx m$) ne permet pas de prendre en compte les variabilités spatiales des caractéristiques physiques ($\approx cm$). Ainsi, des procédures de changement d'échelle doivent être mises en place pour développer des modèles macroscopiques intégrables directement dans des codes de simulation. Le passage de l'échelle de Darcy à la grande échelle a été abordé via différentes approches théoriques : méthode stochastique, théories non-locales, homogénéisation des milieux périodiques. Une approche basée sur la technique de *prise de moyenne volumique* est proposée ici.

4.1.1 Développement de différents modèles macroscopiques

Une large gamme de milieux poreux très hétérogènes peut être représentée par une structure simplifiée composée de deux régions homogènes ayant des propriétés contrastées (Fig. 4.1) : une région très perméable dite "rapide" (région η) et une région moins perméable dite "lente" (région ω). A l'échelle locale (échelle de Darcy), le transport d'un constituant miscible dans un écoulement monophasique est modélisé par une équation de convection-dispersion [Bear, 1961]. Dans le cas d'une structure à deux régions, les équations de transport et les conditions aux limites sont écrites sous la forme :

$$\phi_\eta \frac{\partial c_\eta}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\eta c_\eta) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\eta \cdot \nabla c_\eta) \quad \text{dans la région } \eta \quad (4.1)$$

$$c_\eta = c_\omega \quad \text{sur } A_{\eta\omega} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathbf{v}_\eta c_\eta - \mathbf{D}_\eta \cdot \nabla c_\eta) = \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathbf{v}_\omega c_\omega - \mathbf{D}_\omega \cdot \nabla c_\omega) \quad \text{sur } A_{\eta\omega} \quad (4.3)$$

$$\phi_\omega \frac{\partial c_\omega}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\omega c_\omega) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\omega \cdot \nabla c_\omega) \quad \text{dans la région } \omega \quad (4.4)$$

où ϕ représente la porosité de la région concernée et c la concentration. L'interface entre les deux régions est notée $A_{\eta\omega}$. Les champs de vitesse de filtration, \mathbf{v}_η et \mathbf{v}_ω , donnés par le problème associé

à l'écoulement, peuvent être déterminés indépendamment du problème de transport (hypothèse du traceur). Les tenseurs de dispersion locaux, \mathbf{D}_η et \mathbf{D}_ω , pouvant prendre la forme souhaitée, dépendent de la position et de la vitesse locale.

La méthode de prise de moyenne volumique décrite dans la partie 3.4.1 peut être appliquée sous deux formes. **La première** utilise un opérateur de moyenne volumique défini sur tout le volume de prise de moyenne, V , et conduit à une seule équation macroscopique :

$$\{\phi\} \frac{\partial \{c\}}{\partial t} + \{\mathbf{v}\} \cdot \nabla \{c\} = \nabla \cdot (\mathbf{D}^* \cdot \nabla \{c\}) \quad (4.5)$$

La seconde approche consiste à utiliser deux opérateurs de moyenne intrinsèque définis sur chaque région du système, V_η ou V_ω . Cela conduit à l'écriture de deux équations macroscopiques couplées par un terme représentant la différence des concentrations macroscopiques dans chaque région, $\{c_\eta\}^\eta - \{c_\omega\}^\omega$. Pour la région η :

$$\begin{aligned} \phi_\eta \varphi_\eta \frac{\partial \{c_\eta\}^\eta}{\partial t} + \varphi_\eta \{\mathbf{v}_\eta\}^\eta \cdot \nabla \{c_\eta\}^\eta = \\ + \nabla \cdot [\mathbf{D}_{\eta\eta}^* \cdot \nabla \{c_\eta\}^\eta] + \nabla \cdot [\mathbf{D}_{\eta\omega}^* \cdot \nabla \{c_\omega\}^\omega] - \alpha^* (\{c_\eta\}^\eta - \{c_\omega\}^\omega) \\ + \text{termes convectifs du second ordre} \end{aligned} \quad (4.6)$$

et une équation similaire pour la région ω .

Toutes les propriétés macroscopiques associées à ces deux modèles (\mathbf{D}^* , $\mathbf{D}_{\eta\eta}^*$, α^* , ...) sont déterminées explicitement pas l'intermédiaire de problèmes locaux définis sur la cellule unitaire périodique.

Ces deux modèles macroscopiques ne conservent pas le même niveau de détail lors du changement d'échelle. En effet, le modèle à une équation est une équation de convection-dispersion classique qui ne peut représenter que les moments d'ordre 0 et 1, alors que le modèle à deux équations permet de capturer des effets du second ordre tels que des panaches d'étalement asymétriques, des chemins préférentiels de transport et des phénomènes de retard. On peut remarquer cependant que le comportement asymptotique du modèle à deux équations converge vers le modèle à une équation. Ces résultats sont d'autre part en accord avec les solutions analytiques du problème direct à l'échelle locale obtenues dans le cas de géométries simplifiées stratifiées [Marle, 1967; Lake et Hirasaki, 1981; Quintard et al., 2001].

4.1.2 Application aux milieux nodulaires

Des analyses expérimentales sur des prélèvements ont révélé l'existence, dans les formations géologiques réelles, de structures présentant des inclusions moins perméables de formes plus ou moins cylindriques non connectées [Kramers et al., 1989; Desbarats, 1990]. De plus, un milieu nodulaire présente des hétérogénéités bi-dimensionnelles, et peut mettre en évidence différents processus physiques locaux responsables de la dispersion anormale à l'échelle macroscopique (convection prioritaire dans la matrice, diffusion lente dans les inclusions, échange entre les deux régions).

Le développement d'outils numériques adaptés a permis la résolution des problèmes de fermeture associés aux différents modèles macroscopiques, et conduit à la détermination complète des propriétés effectives de transport d'un milieu nodulaire. Quelques exemples relatifs à la dépendance du coefficient d'échange, α^* , sur les caractéristiques locales, en fonction du nombre de Péclet sont présentés sur la figure 4.2. Dans certaines configurations simplifiées, ces évolutions s'accordent parfaitement avec des solutions pseudo-analytiques [Van Genuchten et al., 1984; Goltz et Roberts, 1986; Parker et Valocchi, 1986]. Cependant, ces résultats mettent en évidence des comportements beaucoup plus complexes que les nombreuses estimations fournies par la

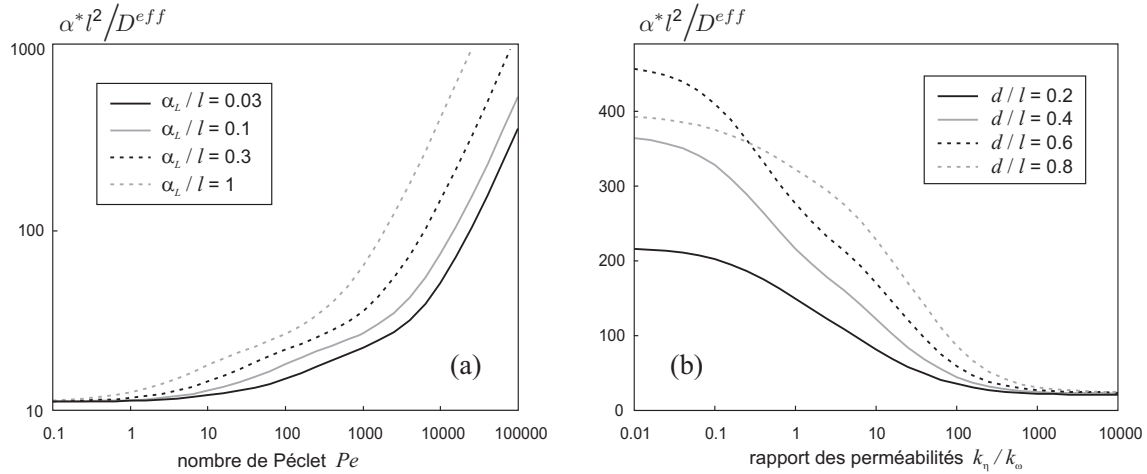


FIG. 4.2 – Variation du coefficient d'échange adimensionnel en fonction (a) du nombre de Péclet et des dispersivités, (b) du contraste de perméabilité et du diamètre du nodule.

littérature. Dans des travaux précédents [Rao et al., 1980], il a été montré que dans le cadre d'une représentation de l'échange par une cinétique au premier ordre, le coefficient de transfert α^* , n'est pas constant. Il diminue rapidement pour les temps courts avant d'atteindre une valeur asymptotique. Les expressions calculées ici fournissent directement la valeur moyenne qui permet de représenter au mieux le comportement macroscopique. Des extensions pour proposer un terme d'échange plus adéquat ont été proposées par Chastanet et Wood [2007].

Pour valider le modèle macroscopique, des simulations numériques du transport à l'échelle locale (Eqs 4.1 à 4.4) ont été réalisées. Une description fine des hétérogénéités d'un milieu composé de 20 nodules a permis de construire des évolutions des champs de concentration utilisées comme solutions de référence. Pour une configuration, ces expériences numériques sont comparées aux prédictions théoriques sur la figure 4.3. Ces profils sont caractéristiques de la dispersion anormale (dispersion non-Fickienne), et en présence de non-équilibre, l'utilisation d'une équation classique de convection-dispersion est une mauvaise approximation. Les approches à deux champs ont l'avantage de rajouter des degrés de liberté offrant la possibilité de capturer la plupart des comportements anormaux. Avec une complexité relativement faible, le comportement macroscopique dans une structure à deux régions est correctement représenté, sans paramètre ajustable.

4.1.3 Vers l'étude des milieux géostatistiques

Les structures géologiques sont, en général, très hétérogènes et comportent des variabilités spatiales complexes sur plusieurs échelles d'observation. Cette variabilité des propriétés échappe, en principe, à une description précise. Compte tenu de cette incertitude, il est souvent approprié de caractériser les milieux poreux hétérogènes de façon statistique [Matheron, 1967; Dagan, 1989]. Dans cette conception, on suppose que le milieu considéré est une réalisation appartenant à un ensemble tel qu'une propriété, comme la perméabilité, obéisse à une certaine statistique. Pour étudier les propriétés d'un écoulement dans un milieu poreux hétérogène, un milieu "synthétique" compatible avec les informations statistiques disponibles est généré. Afin d'obtenir des résultats statistiquement significatifs, il faut effectuer des simulations pour différentes réalisations et prendre ensuite la moyenne. Ces réalisations de structures géologiques sont en général construites sur des grilles hautes résolutions. L'utilisation de techniques de changement d'échelle est alors indispensable pour construire des tailles de maillage raisonnables pour des études nu-

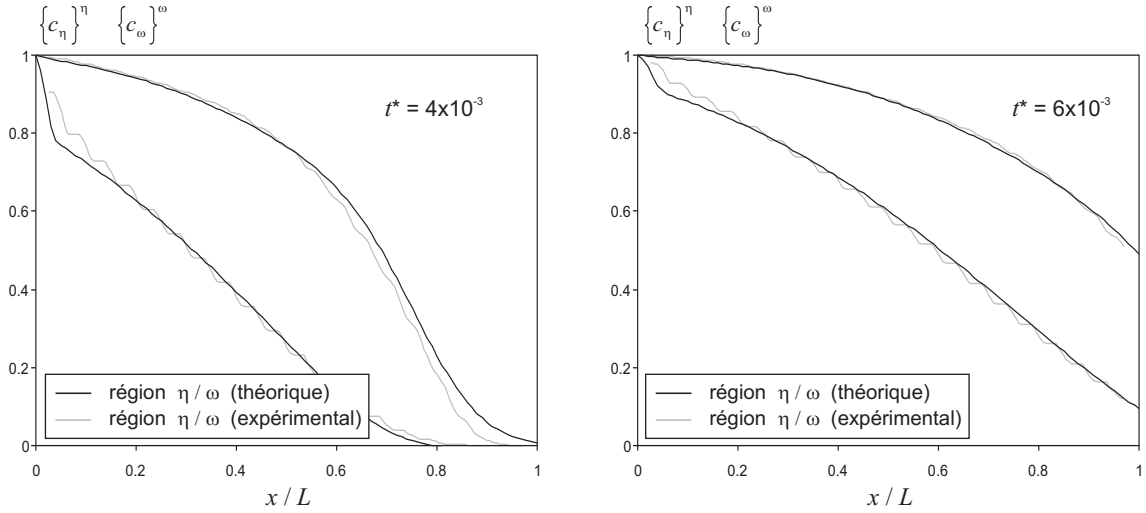


FIG. 4.3 – Profils de concentrations macroscopiques théoriques et expérimentaux dans le système nodulaire pour deux valeurs du temps adimensionnel, t^* .

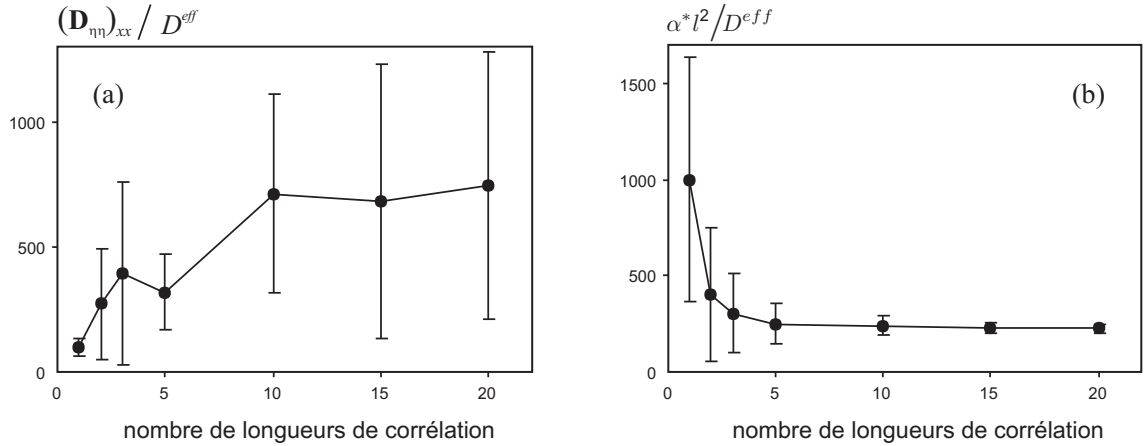


FIG. 4.4 – Calcul des propriétés macroscopiques pour un milieu aléatoire en fonction de la taille du VER : moyenne et étalement pour la dispersion longitudinale, $(\mathbf{D}_{\eta\eta}^*)_{xx}$, et le coefficient d'échange, α^* .

mériques à l'échelle de l'aquifère.

Des champs de perméabilité corrélés spatialement et présentant une loi de distribution bimodale sont générés à l'aide d'outils géo-statistiques (GSLib [Deutsch et Journel, 1998]). Pour analyser l'intérêt d'une technique de changement d'échelle, deux aspects doivent être étudiés :

- combien de longueurs de corrélation doit contenir le VER pour être représentatif des hétérogénéités du système ;
- pour une taille du VER choisie, combien de réalisations sont nécessaires pour avoir une bonne estimation des propriétés macroscopiques.

La moyenne et l'étalement des propriétés macroscopiques ont été calculés sur 10 réalisations d'une même statistique. La figure 4.4 présente deux résultats concernant la dispersion longitudinale, $(\mathbf{D}_{\eta\eta}^*)_{xx}$, et le coefficient d'échange, α^* , en fonction du nombre de longueurs de corrélation contenus dans le VER. On peut remarquer que l'espérance mathématique de chaque propriété tend vers une valeur constante lorsque le VER contient 10 longueurs de corrélation, en accord avec les ordres de grandeur avancés par les théories stochastiques [Dagan, 1984; Tompson et

Gelhar, 1990]. Par contre, l'observation des étalements met en évidence deux comportements différents. L'étalement observé pour le coefficient d'échange α^* diminue sensiblement lorsque le volume de prise de moyenne augmente. On peut ainsi espérer une valeur représentative avec une seule réalisation, supposant qu'il existe une relation directe entre les caractéristiques statistiques et la valeur du coefficient. Concernant la dispersion longitudinale dans la région "rapide", $(\mathbf{D}_{\eta\eta}^*)_{xx}$, une importante variabilité est observée même pour un grand volume de prise de moyenne. La topologie locale a une influence prédominante sur cette propriété, et les réalisations générées à partir d'une même statistique exhibent des comportements macroscopiques très différents.

Il faut remarquer que les chemins préférentiels de transport sont très sensibles à la disposition des régions entre elles, et conditionnent principalement les caractéristiques dispersives. Ces chemins préférentiels doivent présenter des corrélations à plus grande échelle, alors que le processus d'échange est un phénomène localisé à l'interface entre les régions. Les conclusions avancées ici ne peuvent pas avoir un caractère général car elles sont associées à la méthode géo-statistique choisie et l'étude complète nécessiterait un plus grand nombre de simulations.

4.2 Approche thermodynamique macroscopique des milieux poreux non saturés

Contrairement aux milieux polyphasiques idéalisés, tels que ceux étudiés dans la partie précédente, la physique microscopique est souvent insaisissable lorsqu'on s'intéresse aux milieux complexes. Les raisons peuvent être la trop grande complexité géométrique et physique à plusieurs échelles, et la méconnaissance des phénomènes microscopiques. Une alternative pour étudier ces milieux est de choisir une approche thermodynamique macroscopique pour construire un cadre de description phénoménologique.

La démarche adoptée se distingue des modèles habituels [Overbeek, 1953; Garrido et al., 1980; Yeung, 1990; Mitchell, 1993; Vidal et al., 1994] sur un point essentiel : les bilans sont établis en tenant compte de la structure polyphasique du milieu. Cette approche qui considère les phases comme des systèmes ouverts permet d'introduire explicitement les interactions entre phases dans les relations de bilan : réactions homogènes et hétérogènes, changements de phase, échanges de quantité de mouvement et d'énergie. Elle permet également de distinguer les interactions entre phases des interactions entre constituants. Les équations bilans générales sont rappelées ci-dessous.

4.2.1 Écriture des bilans

On représente un milieu poreux non-saturé comme la superposition de trois milieux continus correspondant aux trois phases : solide, liquide et gazeuse. Chacune des phases, $\alpha = s, l$ ou g , contient des constituants, i , ioniques ou non, dont certains peuvent être présents dans plusieurs phases. Une quantité physique, ψ , associée au constituant i dans la phase α est notée $\psi_{\alpha i}$.

Bilan de matière

On s'intéresse à la masse volumique apparente d'une quantité définie par :

$$\rho_{\alpha i} = \frac{m_{\alpha i}}{V} \quad \text{avec} \quad \rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (4.7)$$

L'écriture du bilan de masse pour un constituant conduit à :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha i}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha}) - \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha i} + \hat{\rho}_{\alpha i} \quad (4.8)$$

où \mathbf{v}_α est la vitesse barycentrique de la phase α , $\mathbf{J}_{\alpha i}$ est le flux de diffusion du composé i au sein de la phase α et $\hat{\rho}_{\alpha i}$ est un terme source qui représente les réactions chimiques et changements de phase.

Bilan de charge électrique

A l'échelle d'une phase, la densité électrique, $\rho_\alpha z_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} z_{\alpha i}$, est régie par l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial (\rho_\alpha z_\alpha)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_\alpha z_\alpha \mathbf{v}_\alpha) - \nabla \cdot \mathbf{i}_\alpha + \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} z_{\alpha i} \quad (4.9)$$

où \mathbf{i}_α représente la densité de courant conductif liée aux flux de diffusion des constituants ioniques. Ce bilan se réduit à $\nabla \cdot \mathbf{i}_\alpha = 0$ dans le cas où l'électroneutralité peut s'appliquer pour la phase, ce qui n'est pas le cas lorsqu'une double-couche électrique se développe au voisinage d'une interface liquide/solide.

Bilan de quantité de mouvement

Le bilan local de quantité de mouvement pour une phase α s'écrit :

$$\sum_i \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i} = \nabla \cdot \sigma_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{f}_\alpha + \lambda_\alpha - \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha i} \quad (4.10)$$

où le tenseur des contraintes, σ_α , est défini à l'échelle d'une phase, \mathbf{f}_α représente l'ensemble des forces à distance dues aux champs gravitaire et électrique. La source de quantité de mouvement, λ_α , permet de représenter explicitement les interactions entre phases. Elle est associée à la relation de fermeture suivante :

$$\sum_\alpha \lambda_\alpha = 0 \quad (4.11)$$

Bilan d'énergie totale

L'application du premier principe de la thermodynamique permet d'écrire la conservation de l'énergie totale à l'échelle du système complet. En lui soustrayant le bilan d'énergie cinétique, établi en faisant travailler le bilan de quantité de mouvement, il est possible d'obtenir une forme locale du bilan d'énergie interne, $u_{\alpha i}$:

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \sum_i \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i}) = & - \sum_\alpha \sum_i \nabla \cdot (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha i}) - \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \sum_\alpha (\sigma_\alpha : \nabla \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\alpha \cdot \lambda_\alpha) \\ & + \sum_\alpha \sum_i \left(\mathbf{J}_{\alpha i} \cdot (\mathbf{f}_{\alpha i} - \gamma_{\alpha i}) + \hat{\rho}_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha i} \cdot \left(\mathbf{v}_\alpha - \frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha i} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Bilan d'entropie

L'hypothèse de l'*état local* est utilisée afin d'écrire l'équation de Gibbs sous forme incrémentale pour chaque phase fluide du système [Guggenheim, 1965] :

$$T \rho_\alpha \frac{d_\alpha s_\alpha}{dt} = \rho_\alpha \frac{d_\alpha u_\alpha}{dt} + \rho_\alpha P_\alpha \frac{d_\alpha}{dt} \left(\frac{1}{\rho_\alpha} \right) - \rho_\alpha \sum_i \mu_{\alpha i} \frac{d_\alpha}{dt} \left(\frac{\rho_{\alpha i}}{\rho_\alpha} \right) \quad (4.13)$$

Dans les milieux qui seront considérés par la suite, les vitesses sont généralement très faibles. On admet donc que :

- Les accélérations des constituants sont négligeables devant les gradients de potentiels chimiques :

$$\gamma_{\alpha i} \ll \nabla \mu_{\alpha i} \quad (4.14)$$

- Lorsqu'un constituant change d'état chimique et de vitesse, les sauts d'énergie cinétique sont négligeables devant ceux de potentiels thermodynamiques (potentiel chimique, énergie libre) :

$$\Delta \left(\mathbf{v}_{\alpha i} \cdot \left(\mathbf{v}_{\alpha} - \frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha i} \right) \right) \ll \Delta (\mu_{\alpha i}) \quad (4.15)$$

L'introduction des bilans de matière et d'énergie interne dans l'équation de Gibbs conduit au bilan d'entropie écrit sous la forme :

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \chi \quad (4.16)$$

où \mathbf{J}_s est le flux de diffusion correspondant à un terme d'échange d'entropie et χ est la source correspondant à un terme de création interne d'entropie. Par identification, on peut déduire la dissipation :

$$\chi T = D_T + D_M + D_F + D_D + D_R + D_E \quad (4.17)$$

où chacune des dissipations est décrite ci-dessous.

4.2.2 Les dissipations et les phénomènes de transfert

La source d'entropie fait apparaître les phénomènes irréversibles qui se développent au sein du milieu poreux. A ces phénomènes sont associées les dissipations suivantes :

- dissipation mécanique associée au **comportement rhéologique** des phases :

$$D_M = \sum_{\alpha} \mathbf{\Pi}_{\alpha} : \nabla \mathbf{v}_{\alpha} \quad (4.18)$$

- dissipation thermique associée au transport de chaleur par **conduction thermique** :

$$D_T = -\frac{\mathbf{J}'_q}{T} \cdot \nabla T \quad (4.19)$$

- dissipation mécanique associée aux phénomènes d'interfaces (**filtration des phases**) :

$$D_F = -\sum_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \lambda_{\alpha} \quad (4.20)$$

- dissipation associée à la **diffusion des constituants** au sein des phases fluides :

$$D_D = -\sum_{\alpha} \sum_i \mathbf{J}_{\alpha i} \cdot \nabla \mu_{\alpha i} \quad (4.21)$$

- dissipation associée à la **conduction électrique** (transport des charges électriques) :

$$D_E = -\sum_{\alpha} \mathbf{i}_{\alpha} \cdot \nabla \Phi \quad (4.22)$$

- dissipation associée aux **réactions chimiques homogènes et hétérogènes** :

$$D_R = -\sum_{\alpha} \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} + \sum_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha} \frac{p_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \quad (4.23)$$

Chaque dissipation est écrite sous la forme d'un produit entre un flux thermodynamique et une force généralisée. L'hypothèse de linéarité sur laquelle s'appuie la Thermodynamique des Processus Irréversibles linéaire stipule que, dans un voisinage de l'équilibre, les flux sont des combinaisons linéaires des forces à travers des coefficients phénoménologiques [De Groot et Mazur, 1984]. Deux situations particulières sont analysées dans la partie suivante : les phénomènes électro-cinétiques et le changement de phase liquide-gaz.

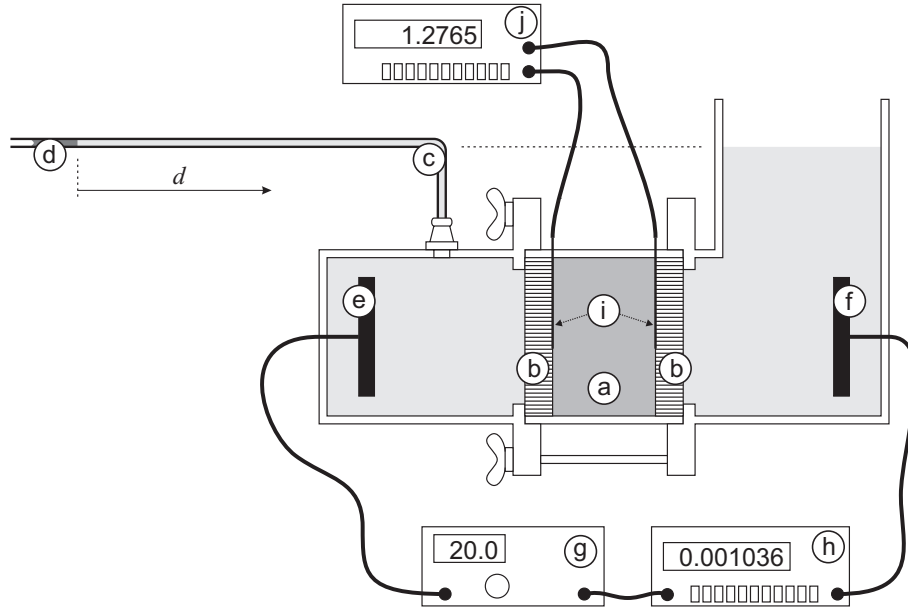


FIG. 4.5 – Dispositif expérimental de mesure de la perméabilité électro-osmotique.

4.3 Études de quelques phénomènes élémentaires

4.3.1 Phénomènes électrocinétiques

[Thèse : J. Boscus – publications : A15, B1, Cn3, Cn5, Cn7]

Lorsque le squelette solide d'un milieu poreux saturé par une solution ionique est porteur de charges électriques, les distributions spatiales des ions et cations dans la phase liquide sont contrôlées par la théorie de la double-couche électrique [Mitchell, 1993]. Si ces charges fixées sont négatives, un excès de cations en solution est nécessaire pour assurer l'électro-neutralité. L'application d'un champ électrique extérieur exerce une force volumique sur ces cations excédentaires qui entraînent la phase fluide vers la cathode. Le mouvement relatif du fluide par rapport au squelette solide soumis à un champ électrique est appelé *électro-osmose*. Bien que ce phénomène ait été découvert au début du 19^{ème} siècle par Reuss [1809], la première modélisation est proposée par Casagrande [1949] :

$$\mathbf{v}_L = -k_E \nabla \Phi \quad (4.24)$$

établissant une relation linéaire entre la vitesse de filtration, \mathbf{v}_L , et le gradient de potentiel électrique, $\nabla \Phi$, par l'intermédiaire de la perméabilité électro-osmotique, k_E . Dans le cas du gel d'Agar-Agar, l'ionisation des groupements acides portés par les chaînes d'agaropectine crée des charges électriques négatives sur le squelette solide. Ainsi, l'électro-osmose peut être observée avec ce matériau.

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.5. L'échantillon de gel (a) est maintenu entre deux plaques poreuses (b), afin d'appliquer une compression axiale et garantir l'étanchéité sur la périphérie de l'échantillon. De l'eau distillée est utilisée pour la fabrication des échantillons et pour saturer le système. Le tube capillaire (c) permet la mesure du flux, alors que l'évaporation est évitée par la présence d'une bulle d'huile (d). Un gradient de potentiel électrique est imposé via un générateur de tension (g), un ampèremètre (h) et deux électrodes en fibre de carbone (anode (e) et cathode (f)). Un second circuit électrique permet de mesurer le gradient électrique effectif dans l'échantillon, par l'intermédiaire de deux électrodes de platine (i), et d'un voltmètre de haute impédance (j). La quantité d'eau qui traverse l'échantillon au cours d'un essai est

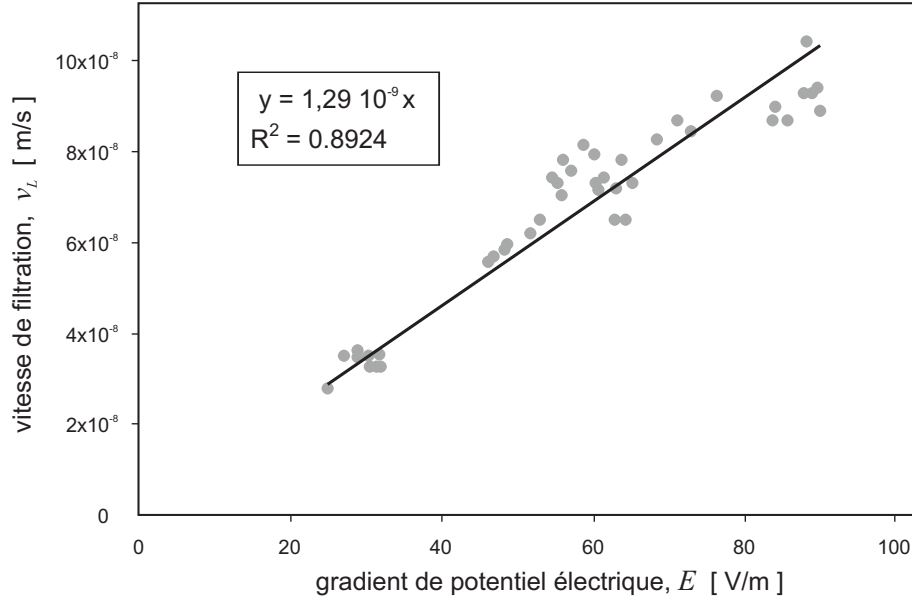


FIG. 4.6 – Synthèse de toutes les expériences d'électro-osmose : vitesse de filtration en fonction du gradient de potentiel électrique.

suffisamment faible pour ne pas provoquer de différence de pression hydraulique entre les deux compartiments. La conductivité de l'eau distillée est faible et l'intensité qui traverse le dispositif est de l'ordre de $10^{-4} A$, ainsi la création d'oxygène gazeux par électrolyse est négligeable et ne perturbe pas la mesure.

L'ensemble des résultats obtenus en appliquant des différences de potentiel de 10, 20 et 30 V est rassemblé dans la figure 4.6. Avec la gamme de gradient électrique utilisée, une bonne linéarité est observée, et conduit à une perméabilité électro-osmotique moyenne, $k_E = 1,29 \times 10^{-9} m^2 s^{-1} V^{-1}$. Pour une large gamme de matériaux, de l'argile au sable, les valeurs expérimentales se situent toujours entre 10^{-9} à $10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ [Casagrande, 1949; Mitchell, 1993; Yeung et Datla, 1995]. Il est intéressant de noter que la perméabilité électro-osmotique du gel d'Agar-Agar est aussi dans cet intervalle, bien que la solution utilisée soit de l'eau distillée, c'est à dire que la concentration ionique est faible.

En considérant un milieu poreux indéformable saturé par une phase liquide constituée d'un solvant e , de cations $+$, et d'anions $-$, les trois dissipations associées sont :

$$\chi T = D_F + D_D + D_E \quad (4.25)$$

$$= -\mathbf{v}_L \cdot \lambda_L - \mathbf{J}_e \cdot \nabla \mu_e - \mathbf{J}_+ \cdot \nabla \mu_+ - \mathbf{J}_- \cdot \nabla \mu_- - \mathbf{i}_L \cdot \nabla \Phi \quad (4.26)$$

Il faut de plus remarquer que les flux apparaissant dans cette dissipation ne sont pas indépendants. En effet, la somme des flux de diffusion est nulle, $\mathbf{J}_e + \mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_- = 0$, et le courant électrique s'écrit en fonction des flux de diffusion des ions, $\mathbf{i}_L = Z_+ \mathbf{J}_+ + Z_- \mathbf{J}_-$. D'autre part, le terme d'échange de quantité de mouvement peut s'exprimer sous la forme, $\lambda_L = \sum_i \rho_i \nabla \mu_i - \rho \mathbf{g}$.

A ce stade, plusieurs façons d'exploiter la source d'entropie sont possibles, mais ne conduisent pas forcément aux mêmes relations phénoménologiques.

- Une première idée consiste à injecter les relations supplémentaires dans la source d'entropie, puis à la mettre en facteur en privilégiant les forces (∇p , $\nabla \Phi$, ...). Ceci nécessite de redéfinir les flux de matières sous la forme de combinaisons des trois flux exposés ici. Le flux de phase liquide n'est plus défini à partir de la vitesse barycentrique des différents constituants, mais

comme une combinaison linéaire des volumes massiques partiels. Ceci pose la question de savoir évaluer la différence entre les deux, et quelle formulation est la plus proche des mesures expérimentales.

- La seconde méthode, symétrique de la première, privilégie les flux, et conduit à construire des forces thermodynamiques comme des combinaisons des gradients des potentiels classiques.
- La dernière possibilité est d'écrire directement les relations phénoménologiques en considérant tous les flux et forces, même s'ils ne sont pas indépendants. Cependant, il faut par la suite prendre en compte les relations de fermeture en ajoutant des relations entre les coefficients phénoménologiques.

Ces différentes approches ne conduisent pas exactement aux mêmes relations phénoménologiques, même si la linéarité du développement assure une certaine cohérence entre les écritures. De mon point de vue, la question n'est pas tranchée, et certains abus d'écriture peuvent être rencontrés dans la littérature concernée.

Une nouvelle écriture de la source peut être :

$$\chi T = -\mathbf{v}_L \cdot \lambda_L - \mathbf{J}_+ \cdot \nabla ((\mu_+ - \mu_e) + Z_+ \Phi) - \mathbf{J}_- \cdot \nabla ((\mu_- - \mu_e) + Z_- \Phi) \quad (4.27)$$

où la source de quantité de mouvement peut s'exprimer sous certaines conditions $\lambda_L = \phi \nabla p_L$, et ainsi faire apparaître une loi de Darcy.

Si les concentrations ioniques sont uniformes dans le milieu, la relation classique formulant le couplage électrocinétique est déduite :

$$\mathbf{v}_L = -K_H \nabla p_L - K_E \nabla \Phi \quad (4.28)$$

Dans le cas du gel d'Agar-Agar, la linéarité et la superposition des deux moteurs des transferts a été vérifiée expérimentalement.

4.3.2 Changement de phase dans les sols hygroscopiques

[Thèse : **A.L. Lozano** – publications : **A13, A17, A19, Ci6**]

La dissipation associée aux réactions chimiques (Eq. 4.23) montre que le moteur du changement de phase est la différence des potentiels chimiques de l'eau sous forme liquide et vapeur. En considérant ce phénomène isolé, la linéarisation de la dissipation autour d'un voisinage de l'équilibre conduit à une relation phénoménologique de changement de phase du type :

$$-\hat{\rho}_e = \hat{\rho}_v = L \frac{\mu_e - \mu_v}{T} \quad (4.29)$$

où le coefficient phénoménologique, L , caractérise le comportement du milieu vis à vis du changement de phase. Il rend compte à l'échelle macroscopique d'une multitude de cinétiques microscopiques telles que le changement de phase à l'interface liquide-gaz, la diffusion de la vapeur, le refroidissement des interfaces et le rééquilibrage thermique entre phases, la diffusion de surface de l'eau liquide, etc. Sa dépendance par rapport à tous ces phénomènes est complexe et seule une approche expérimentale peut conduire à en identifier certains aspects.

Afin de développer une procédure expérimentale de détermination du coefficient de changement de phase, la relation 4.29 doit être écrite en fonction de quantités accessibles à la mesure telles que les pressions de vapeur. En utilisant le concept de transformation virtuelle d'accompagnement, Bénét et al. [2008] ont proposé la formulation suivante :

$$\hat{\rho}_v = L \left[\frac{1}{K} \tilde{\rho}_v - \frac{R}{M} \ln \left(\frac{p_v}{p_{veq}} \right) \right] \quad (4.30)$$

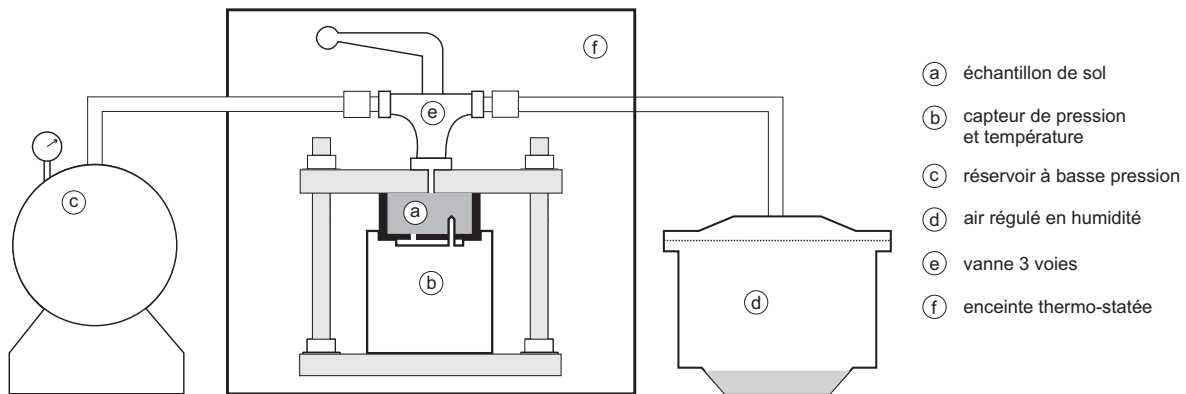


FIG. 4.7 – Dispositif expérimental pour la détermination du coefficient de changement de phase, L .

Le premier terme, $\tilde{\rho}_v$, est le changement de phase d'équilibre et représente l'échange de matière lors d'une évolution quasi-statique telle que les phases liquide et vapeur restent à l'équilibre (variation de température ou de composition chimique). Alors que le second terme modélise la réponse du système à une situation de non-équilibre, évaluée par une déviation de la pression de vapeur, p_v , par rapport à sa valeur d'équilibre, p_{veq} . Afin de n'observer que le changement de non-équilibre, le principe expérimental doit assurer l'uniformité des variables d'état et la constance de la température. Ainsi, un dispositif original a été développé pour analyser la cinétique de retour à l'équilibre d'un échantillon de sol soumis à un non-équilibre liquide/vapeur (Fig. 4.7). Ce non-équilibre est créé par l'extraction de la phase gazeuse à l'aide d'une pompe à vide, et la réinjection instantanée d'air dont l'humidité relative est contrôlée. De l'air sec activera l'évaporation de l'eau présente dans le sol, alors que de l'air saturé favorisera la condensation. Une fois l'échantillon isolé, les enregistrements de la température et de la pression totale de la phase gazeuse par le capteur situé sous l'échantillon permettent la détermination du coefficient de changement de phase, L .

Au cours d'un essai d'évaporation avec le SLA, la pression de vapeur, p_v , évolue d'une valeur proche de zéro vers sa valeur d'équilibre, p_{veq} (Fig. 4.8). Le coefficient de changement de phase est déterminé à chaque instant de cette évolution et peut être tracé en fonction du rapport $\frac{p_v}{p_{veq}}$, qui est un indicateur du non-équilibre (Fig. 4.9). Pour différents teneurs en eau, la dépendance du coefficient de changement de phase vis à vis du rapport des pressions de vapeur met en évidence systématiquement deux régimes :

- un régime proche de l'équilibre ($r < \frac{p_v}{p_{veq}} < 1$) où le coefficient, L , est constant est noté L_{eq} . Ce régime correspond au domaine de validité de la TPI linéaire qui suppose que les coefficients phénoménologiques sont indépendants des forces thermodynamiques.
- un régime loin de l'équilibre ($\frac{p_v}{p_{veq}} < r$) où le coefficient, L , dépend fortement du rapport des pressions de vapeur. Ce régime a été étudié en détail par Lozano et al. [2008] et ne sera pas abordé ici.

Lorsqu'on représente le coefficient de changement de phase proche de l'équilibre, L_{eq} , en fonction de la teneur en eau, w , une courbe en "cloche" est généralement observée (Fig. 4.10) [Bénet et Jouanna, 1982; Ruiz et Bénet, 2001; Lozano et al., 2008]. Un maximum est atteint autour de 8%, qui correspond à la limite supérieure du domaine hygroscopique (Fig. 3.1). Pour des teneurs en eau plus faibles, les effets hygroscopiques deviennent prédominants et l'énergie supplémentaire requise pour extraire les couches d'eau adsorbées ralentit la cinétique d'évaporation. Au delà de ce maximum, la surface interfaciale liquide-gaz disponible pour l'évaporation

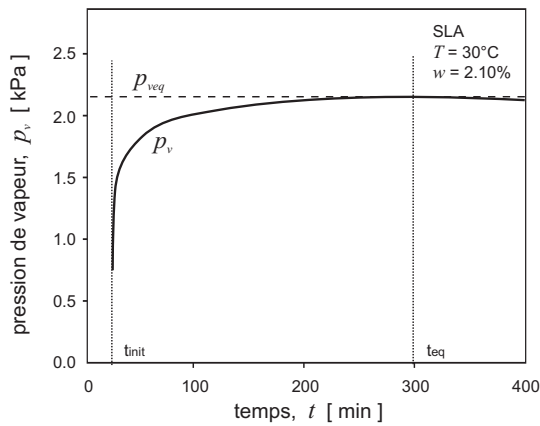


FIG. 4.8 – Évolution de la pression de vapeur, p_v , au cours d'un essai.

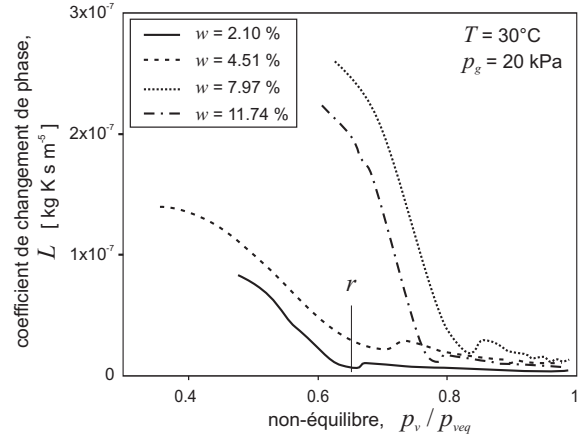


FIG. 4.9 – Coefficient phénoménologique de changement de phase, L , en fonction de l'indicateur de non-équilibre, $\frac{p_v}{p_{veq}}$.

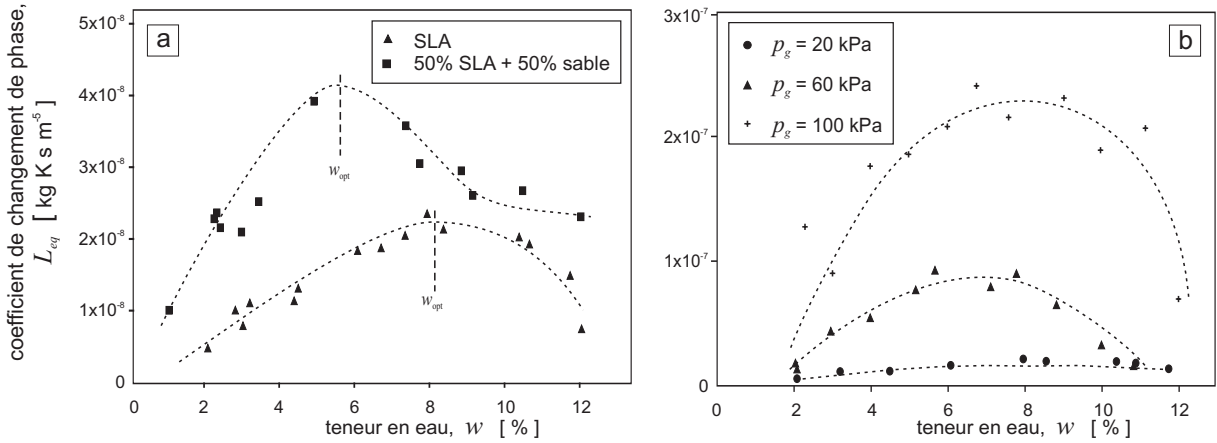


FIG. 4.10 – Variation du coefficient de changement de phase proche de l'équilibre, L_{eq} , en fonction de la teneur en eau, w ; a- influence de la composition du sol; b- influence de la pression totale de la phase gazeuse, p_g .

décroît, et la tortuosité de la phase gazeuse gêne la diffusion de la vapeur. Pour des teneurs en eau supérieures à 12%, la phase gazeuse n'est plus continue et le changement de phase ne peut plus être activé.

L'influence de la micro-structure est mis en évidence en mélangeant le SLA avec une fraction de sable calibré (Fig. 4.10a). La réduction de la fraction argileuse tend à diminuer les effets hygroscopiques, ce qui se traduit par une augmentation globale de la vitesse d'évaporation, et un décalage vers la gauche du maximum. La dépendance par rapport à la pression totale de la phase gazeuse est donnée sur la figure 4.10b, et montre en réalité l'effet de la pression d'air sec. La physique macroscopique des gaz ne peut rendre compte de ces observations, et certains explications phénoménologiques doivent être recherchées à une échelle plus fine.

Le développement récent de la simulation numérique directe du comportement des interfaces liquide-gaz basée sur des méthodes de *dynamique moléculaire*, a permis d'identifier les mécanismes responsables de l'évaporation à l'échelle moléculaire. En particulier, le mécanisme d'« évaporation stimulée » décrit le changement de phase d'une molécule d'eau suite à une

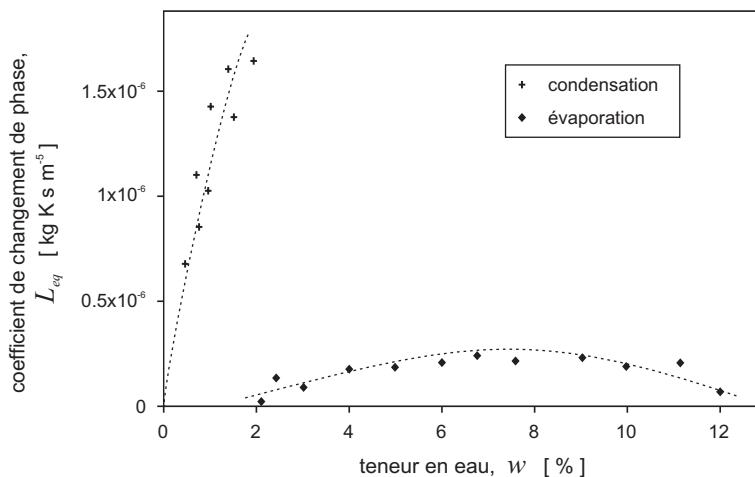


FIG. 4.11 – Variation du coefficient de changement de phase proche de l'équilibre, L_{eq} , en fonction de la teneur en eau, w ; comparaison des phénomènes d'évaporation et de condensation.

collision avec une molécule de la phase gazeuse [Yasuoka et al., 1995]. Même si le cas de l'évaporation dans l'air n'a pas été étudié par cette approche, Matsumoto [1998] a montré que pour les fluides associés telle que l'eau, ce mécanisme est prédominant, ce qui corrobore les observations macroscopiques présentées ci-dessus.

La comparaison des cinétiques d'évaporation et de condensation présentée sur la figure 4.11 peut aussi être interprétée à l'aide des résultats obtenus par la dynamique moléculaire. En effet, Meland et al. [2003] ont mis en évidence la dissymétrie des coefficients d'évaporation et de condensation dans les situations hors-équilibres.

Cette caractérisation expérimentale met en évidence des temps de retour à l'équilibre particulièrement longs, de l'ordre d'une centaine de minutes. Même si certaines dépendances ne sont pas encore comprises, les effets hygroscopiques ont une influence prédominante sur les cinétiques de changement de phase. La lenteur du phénomène pourrait nous amener à remettre en cause l'hypothèse de l'équilibre local, généralement admise dans les modèles de transfert d'humidité. Cet aspect fait l'objet de la partie suivante.

4.4 Un exemple d'application aux transferts d'eau en zone aride

[Thèse : A.L. Lozano, F. Ouedraogo – publications : A4, A8, A14, B3, Ci6]

Dans le cadre de la collaboration avec l'université de Ouagadougou (Burkina-Faso), le projet de recherche s'intéresse à la modélisation des transferts d'eau dans les sols arides. En effet, les mécanismes mis en jeu lors des transferts aux faibles teneurs en eau n'ont pas encore été clairement identifiés. De nombreuses modélisations ont été proposées sans pouvoir décrire correctement les processus, ni les confronter de manière satisfaisante à des résultats expérimentaux. L'objectif était de réinvestir ce champ thématique en focalisant notre attention sur les régimes pendulaire et hygroscopique, où l'eau est liée au squelette solide. A terme, le projet vise à étudier sous un angle scientifique les techniques agricoles traditionnelles utilisées dans les régions arides : le zaï, le cordon pierreux, la demi-lune, ...

4.4.1 Modélisation des phénomènes de transfert

Les modélisations des transferts d'eau liquide et vapeur en milieux poreux non-saturés s'appuient généralement sur l'hypothèse d'*équilibre local* qui suppose l'égalité des potentiels chimiques de l'eau et de sa vapeur [Whitaker, 1977; Moyne et Perre, 1991; Couture et al., 1995; Prat, 2002]. Ceci se traduit par l'égalité de la pression de vapeur à sa valeur d'équilibre donnée par l'isotherme de désorption. C'est le cas lorsque le changement de phase est suffisamment rapide par rapport aux autres phénomènes de transfert, afin de maintenir l'équilibre entre les phases. Cette hypothèse rajoute une relation entre les variables d'état des phases liquide et vapeur, et permet de modéliser globalement le transfert d'humidité sans distinguer les phases dans lesquelles elles transitent.

Néanmoins, des expériences académiques montrent que cette hypothèse doit être remise en cause dans certaines situations, et particulièrement, dans le cas d'un sol à faible teneur en eau où les effets hygroscopiques se font ressentir.

- La première expérience montre qu'un gradient de teneur en eau ne provoque pas de transfert en phase liquide si la phase gazeuse est saturée, ce qui confirme l'état « pendulaire » de l'eau [Chammari et al., 2008].
- Dans la seconde expérience, un échantillon de SLA humide dans lequel sont intercalées deux lames d'air est placé dans une atmosphère séchante. Le fait que la partie centrale de l'échantillon suive la même cinétique de séchage que les deux parties périphériques nous autorise à conclure qu'un non-équilibre liquide/vapeur existe [Chammari et al., 2008].
- Enfin, au vu du temps caractéristique du rééquilibrage liquide/vapeur visible sur la figure 4.8, le phénomène de changement de phase ne peut pas être considéré instantané lorsque le sol évolue dans le domaine hygroscopique.

Une alternative est de donner un rôle central au phénomène de changement de phase et à sa cinétique. Ainsi, les phénomènes élémentaires pris en compte sont : la filtration des phases, la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse et le changement de phase liquide/gaz. Tant que la phase liquide est continue, la pression capillaire est correctement définie. Cependant, dans les domaines hygroscopique et pendulaire, l'eau liquide est partiellement adsorbée sur la phase solide et les concepts de pression ou de potentiel capillaire perdent leur sens [Bolt et Miller, 1958; Nitao et Bear, 1996]. Dans ces situations, le potentiel chimique devient le paramètre "clé" qui gouverne les transferts, comme le montrent les dissipations relatives à chacun de ces 3 phénomènes (Eqs 4.20, 4.21 et 4.23).

Le système considéré est composé d'une phase solide immobile, d'une phase liquide composée uniquement d'eau, e , et d'une phase gazeuse considérée comme un mélange d'air sec, a , et de vapeur d'eau, v . En conditions isothermes, l'exploitation linéaire des différentes dissipations conduit aux relations phénoménologiques suivantes.

Filtration des phases

Concernant la filtration de la phase liquide pure, on aboutit à :

$$\mathbf{v}_e = L_F (\nabla \mu_e - \mathbf{g}) \quad (4.31)$$

Le coefficient phénoménologique de filtration, L_F , est à rapprocher de la perméabilité du milieu poreux. Ces deux quantités s'identifient complètement dans le cas saturé où l'eau peut être considéré "libre". Cependant lorsque la teneur en eau diminue, les mécanismes de transport d'eau sont plutôt des écoulements par films capillaires dans le domaine pendulaire, ou de la diffusion de surface dans le domaine hygroscopique. Ces phénomènes sont généralement modélisés par une perméabilité relative qui vient pondérer la perméabilité intrinsèque dans le cas non-saturé. Des fonctions puissance ou exponentielle assurent que la perméabilité relative vaille 1 dans le

cas saturé et tend vers 0 vers les états secs. La validité de telles expressions dans le domaine hygroscopique reste à démontrer.

Dans cette étude, ce coefficient de transport est construit à partir de la perméabilité intrinsèque et d'une fonction puissance entre la teneur en eau résiduelle et sa valeur à saturation.

Diffusion des constituants

La diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse s'écrit :

$$\mathbf{J}_v = L_D \nabla \mu_v \quad (4.32)$$

Comme le comportement des composants de la phase gazeuse est très faiblement influencé par la présence des interfaces, le coefficient de diffusion, L_D , correspond exactement au coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air multiplié par la tortuosité du milieu. Celle-ci est représentée par l'expression proposée par Penman [Moldrup et al., 2000].

Changement de phase

Le changement de phase est modélisé par la relation 4.29 décrite dans la partie précédente :

$$\hat{\rho}_v = L_P \frac{\mu_e - \mu_v}{T} \quad (4.33)$$

4.4.2 Identification des mécanismes prépondérants

Le matériau d'étude est le sable de Nasso présenté dans la partie 3.1.1. Pour ce sol, l'ensemble des propriétés apparaissant dans le modèle ont été déterminées expérimentalement : perméabilité intrinsèque, courbe caractéristique de la relation sol-eau (Fig. 3.7), coefficient de changement de phase ; ou estimées à partir des données de la littérature : évolution de la perméabilité en non-saturé, coefficient de diffusion de la vapeur, tortuosité.

Une discrétisation numérique unidimensionnelle du modèle permet de simuler les transferts verticaux dans une couche de sol. L'intégration de la relation (4.31) dans le bilan d'eau liquide fait apparaître le produit entre le coefficient de transfert, L_F , et la dérivée de la courbe caractéristique $\frac{d\mu_e}{dw}$ (Fig 3.8). Cependant, cette fonction n'est pas correctement définie pour les faibles teneurs en eau. Une alternative consiste à introduire une fonction de régularisation [Couture et al., 1996], dont l'interprétation physique reste à formuler.

En parallèle, des cinétiques expérimentales de séchage ont été obtenues sur des colonnes de sol placées dans des atmosphères contrôlées en humidité. Certaines colonnes ont été prélevées à des intervalles réguliers pour établir les profils de teneur en eau. La comparaison des simulations numériques avec les profils expérimentaux a permis, d'une part, de caler certains des paramètres estimés, d'autre part, de vérifier que le modèle est "adhérent" (Fig. 4.12).

L'analyse des flux d'eau en phases liquide et gazeuse montre l'existence de trois zones (Fig. 4.13) : la base de la colonne n'est le siège que d'un flux en phase liquide drainé par les forces capillaires, alors que la zone supérieure est en équilibre et conduit la vapeur jusqu'à la surface. Dans la zone intermédiaire, la vapeur n'est pas en équilibre avec l'eau liquide, où le rapport des pressions de vapeur peut atteindre 0.7, et le changement de phase est prédominant.

L'étude du saut de potentiel chimique liquide-vapeur montre que les déviations par rapport à l'équilibre n'existe que dans la zone intermédiaire. Ailleurs, l'hypothèse d'*équilibre local* serait une approximation correcte. En effet, ce sol sableux s'apparente plus à un milieu capillaro-poreux car les effets hygroscopiques se font sentir sur un domaine très limité (Fig. 3.1). Par contre le comportement global est très sensible aux paramètres décrivant la perméabilité relative, en particulier la teneur en eau résiduelle et la fonction de régularisation qui restent difficiles à

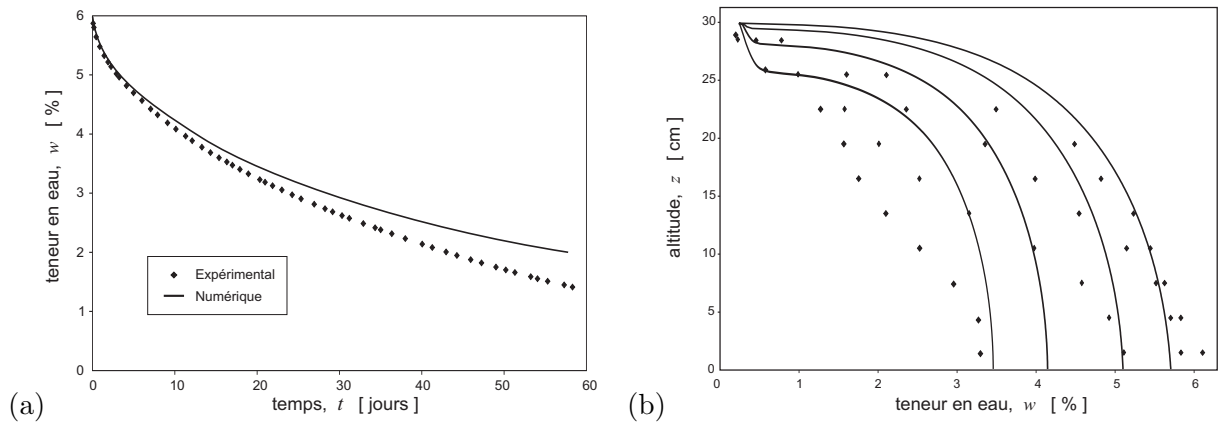


FIG. 4.12 – Comparaison expérimental/numérique (a) concernant la cinétique de séchage et (b) les profils de teneur en eau.

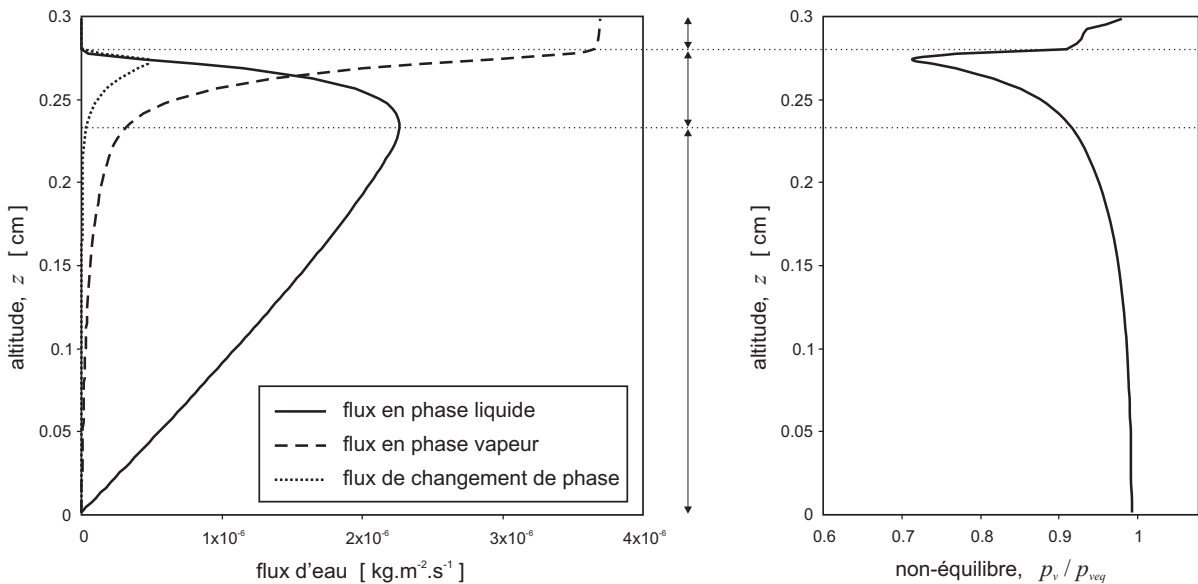


FIG. 4.13 – Profils numériques des flux d'eau sous forme liquide et vapeur, et indicateur du non-équilibre liquide/vapeur.

évaluer expérimentalement. La poursuite de ce travail doit permettre d'intégrer les connaissances concernant la mobilité des couches d'eau adsorbée sur la phase solide.

4.5 Perspectives

Les perspectives associées à cette partie peuvent être hiérarchisées sous trois rubriques. Elles concernent principalement les problèmes de transfert liquide/gaz en milieux hygroscopiques. A propos des phénomènes électro-cinétiques, une partie des perspectives associées seront évoquées dans le chapitre suivant, car elles sont liées au couplage avec le comportement mécanique de la phase solide.

4.5.1 Les mécanismes élémentaires

A l'issue des travaux exposés ici, certains points précis méritent quelques éclaircissements.

Aux faibles teneurs en eau, le transport d'eau peut être modélisé par l'intermédiaire du gradient de potentiel chimique, mais la détermination et l'interprétation des coefficients de transfert n'est pas une tâche aisée [Couture et al., 1996; Goyeneche et al., 2002]. L'étude des phénomènes de diffusion de surface a mobilisé beaucoup de recherche. L'intégration de ces résultats devrait conduire à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert d'eau en sol aride. En parallèle, des principes de caractérisation expérimentale de ces coefficients restent à l'état de projet et demandent concrétisation.

Concernant le changement de phase, la dissymétrie observée entre les vitesses d'évaporation et de condensation n'est pas habituelle pour les phénomènes de transport. En réalité, le changement de phase présenté ici est appréhendé à l'échelle macroscopique et recouvre un ensemble de phénomènes de transfert microscopiques tels que l'évaporation interfaciale, la diffusion de vapeur, le rééquilibrage thermique, etc. De plus, dans un sol naturel argileux comme le SLA, une structure à double-porosité est souvent observée. En conséquent, il se pourrait que les sites d'évaporation et de condensation ne soient pas les mêmes, invoquant ainsi des processus microscopiques différents dans les deux situations.

D'autre part, l'analyse du coefficient de changement de phase montre deux régimes distincts (proche et loin de l'équilibre) et une transition franche (Fig. 4.9). Aucune explication phénoménologique n'a pu être apportée jusqu'alors. Une étude expérimentale plus large sur des matériaux reconstitués (sable + argile) permettrait de mieux contrôler la micro-structure afin de mettre en évidence certaines dépendances des cinétiques de changement de phase.

Enfin, des expériences préliminaires montrent que la cinétique de dissolution du CO_2 dans un milieu poreux dépend fortement de la teneur en eau. La première partie de la cinétique, très courte, est contrôlée par l'hydratation du CO_2 , alors que la suite est gouvernée par la précipitation de la calcite. En première analyse, ces deux phénomènes semblent influencés par les effets hygroscopiques. En conséquent, les processus géochimiques qui définissent l'évolution d'un sol sont couplés à l'état thermodynamique de l'eau. La modélisation et la caractérisation expérimentale de ces processus représentent un axe de travail intéressant.

En parallèle, l'étude des cinétiques de condensation et de dissolution du TCE dans un sol humide est en cours. Ce travail vise plus largement à analyser comment les équilibres entre les phases gazeuse et liquide sont modifiés par la présence d'un composé dissous et à quantifier l'influence des effets hygroscopiques sur la cinétique des échanges.

4.5.2 Comment enrichir la modélisation des interfaces

Les techniques de changement d'échelle sont très adaptées pour prendre en compte la complexité géométrique et l'intrication des phases. Cependant, dans les travaux publiés, la description des interfaces a souvent été une transposition à l'échelle microscopique des conditions aux limites classiques de la mécanique des milieux continus. Jusqu'alors, peu de tentatives ont été formalisées pour améliorer cet aspect.

Ainsi, il serait intéressant d'intégrer des comportements des interfaces plus complexes dans une démarche de changement d'échelle. Par exemple, la mobilité de l'eau adsorbée peut être modélisée en s'appuyant sur les travaux relatifs aux phénomènes de diffusion de surface évoqués plus haut. Les modèles développés par Moyne et Murad [2002, 2006] présentent la méthodologie pour prendre en compte les effets de la double-couche électrique. Ensuite, une approche à double-porosité devrait conduire à mieux appréhender les mécanismes de transfert dans les milieux contenant une fraction argileuse.

Pour mieux comprendre le comportement d'une solution ionique au voisinage d'une interface, d'importants efforts ont été fournis pour améliorer les méthodes de simulation numérique basées sur la dynamique moléculaire [Chang et al., 1998; Skipper, 1998]. Les résultats récents

s'intéressent particulièrement à la structure de l'eau entre les plaquettes d'argile [Park et Spósito, 2002; Porion et al., 2007], et les mécanismes d'hydratation [Boek et Sprik, 2003]. Tous ces travaux constituent une source importante d'informations pour enrichir la modélisation des interfaces.

4.5.3 Applications en science des sols pour l'environnement

Dans le cadre du plan CAMPUS, les pôles d'excellence affichés pour l'université de Montpellier ont pour mots-clés « agronomie », « environnement », et « développement durable ». Ainsi, des ouvertures vers l'agronomie peuvent nous assurer une intégration dans les réseaux locaux (INRA, CIRAD, IRD, Sup'Agro) et la pérennité de nos activités de recherche.

Les travaux sur les transferts à faible teneur en eau entrent dans ce cadre et ne se limitent pas qu'aux sols arides. Les problèmes liés à la gestion des ressources en eau potable vont devenir un enjeu majeur en s'étendant aux pays occidentaux. Ceux-ci interfèrent avec l'étude des risques environnementaux liés aux pollutions des sols par les activités agricole et industrielle.

Plus largement, l'étude de la relation "sol-plante" concerne la disponibilité de l'eau dans la rhizosphère, ainsi que tous les processus géo-chimiques permettant à une plante de prélever les éléments nutritifs dans un sol. Ces processus d'échange entre le système racinaire et le sol modifient les conditions physico-chimiques au voisinage des racines, et induisent des transferts de matière, des changements de phase, des déplacements d'équilibres ioniques, des réactions de dissolution/précipitation. Les couplages entre ces différents phénomènes sont délicats à prendre en compte et conditionnent la croissance des plantes.

Avec cette intention, des contacts avec l'UMR INRA « Biogéochimie du sol et de la rhizosphère » ont été pris dans le but de développer une plate-forme numérique « sol virtuel ». L'objectif est d'intégrer dans un code de calcul existant des modèles de couplage entre les transferts en phase liquide ou gazeuse et la chimie minérale relative à la nutrition des plantes.

Enfin, concernant le transfert de compétences vers les pays émergents, notre objectif est de poursuivre et développer la collaboration avec les universités de Ouagadougou et de Bobo-Dioulasso. A court terme, nous souhaitons stabiliser une équipe de recherche disposant de suffisamment d'autonomie pour prendre en charge la formation des futurs enseignants-chercheurs. Les thèmes de recherche privilégiés s'articulent autour de l'agronomie et du développement local, ils concernent aussi bien la gestion des ressources en eau, que la valorisation à faible coût énergétique des produits agro-alimentaires locaux.

Chapitre 5

Vers le couplage avec le comportement mécanique

Introduction

Le comportement mécanique d'un matériau poreux saturé est fonction des propriétés de transfert de la phase fluide. Lorsque l'eau présente peut être considérée "libre", le transfert est correctement décrit par une loi de Darcy. Ainsi, les spécificités d'un comportement poro-mécanique dépendent surtout des caractéristiques du squelette solide, comme le montrent les études du gel d'Agar-Agar et du disque intervertébral.

Si le milieu n'est plus saturé, les interfaces capillaires modifient l'état de l'eau, et les caractéristiques mécaniques globales du matériau dépendent fortement de la quantité d'eau présente. Ces effets sont illustrés sur un milieu granulaire dans la partie suivante.

Enfin, les transferts en phase liquide peuvent mobiliser des forces électriques ou chimiques, induisant des couplages électro-chemo-mécaniques. Le gel d'Agar-Agar est utilisé pour observer les déformations induites par un gradient électrique ou chimique.

5.1 Quelques comportements poro-mécaniques

Dans cette partie sont présentés quelques travaux visant à caractériser des comportements poro-mécaniques. Dans le cas de matériaux "mous" très hydratés comme le gel d'Agar-Agar ou le disque intervertébral, les effets du couplage entre le comportement mécanique et le transfert de la phase fluide joue un rôle prédominant. En première approximation, la phase liquide est considérée "libre" en négligeant son interaction avec le squelette solide. Certains aspects de ce couplage sont discutés à la fin de ce chapitre.

5.1.1 Le gel d'Agar-Agar

[DEA : B. Caillens – publications : B1]

Les caractéristiques mécaniques du gel d'Agar-Agar ont été étudiées par Mrani et al. [1995, 1997]. Un comportement élastique a été mis en évidence en conditions non-drainées. L'objectif

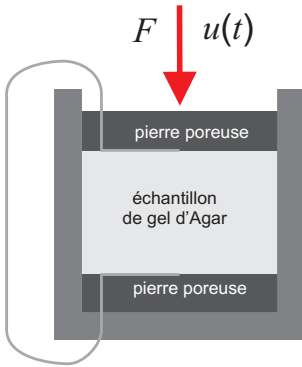


FIG. 5.1 – Dispositif expérimental de consolidation œdométrique.

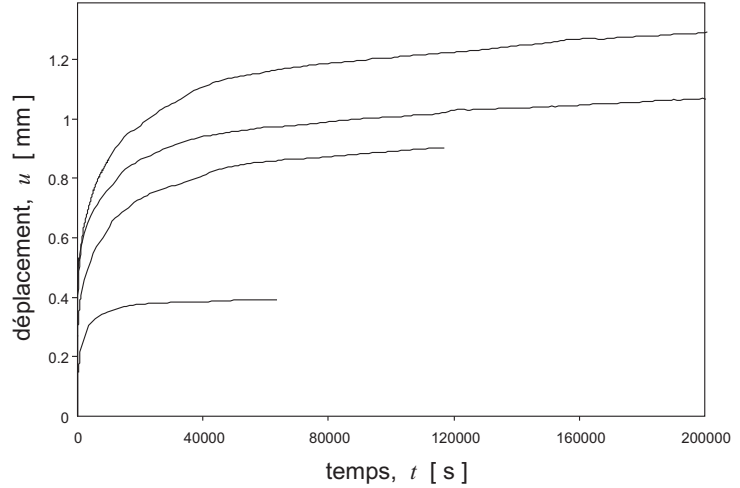


FIG. 5.2 – Consolidation œdométrique : déplacement de la face supérieure, $u(t)$, pour différents cas de chargement.

ici est d'aborder le comportement en conditions drainées pour mettre en avant le couplage poromécanique.

Des échantillons cylindriques ($\phi=60$ mm, $H=20$ mm) de gel d'Agar-Agar sont soumis à une consolidation œdométrique axiale (Fig. 5.1). Des conditions aux limites drainées (d'un seul côté ou des deux côtés) sont imposées par des pierres poreuses. Un fil de platine assure la liaison électrique entre les deux extrémités pour annuler les effets électro-cinétiques. Les essais sont pilotés en force, et le déplacement de la face supérieure de l'échantillon est enregistré. Sur la figure 5.2, plusieurs essais sont représentés correspondant à différents cas de chargement et différentes épaisseurs de l'échantillon. Aux temps "courts", le retard au déplacement caractérise la filtration de la phase liquide, alors qu'aux temps "longs", une lente dérive quasi-linéaire est systématiquement observée. Par rapport au cas classique d'un matériau poro-élastique où la déformation tend vers une limite, la structure solide du gel d'Agar-Agar présente une viscosité interne. La signification physique de cette viscosité n'est pour l'instant pas établie. De par sa nature organique, la structure du gel a tendance à se dégrader lorsqu'elle reste sous contrainte pendant plusieurs semaines [Aymard et al., 2001]. La réduction de son degré de réticulation pourrait altérer ses propriétés mécaniques.

En conséquent, un modèle unidimensionnel est proposé. Il est basé sur une décomposition de la contrainte totale, σ , suivant l'hypothèse de Terzaghi :

$$\sigma = \sigma_{eff} - p\mathbf{1} \quad (5.1)$$

où la contrainte effective, σ_{eff} , dans la structure solide est modélisée localement par un élément rhéologique de Poynting-Thomson (Fig. 5.3). Par le choix de cette modélisation, le coefficient de Biot est pris implicitement égal à un, ce qui est pertinent dans le cas d'une matrice solide très peu compressible par rapport au solide poreux lui-même.

Les équations de conservation de la masse pour les phases fluide et solide peuvent se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + q \right) = 0 \quad \text{avec} \quad q = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (5.2)$$

où u est le déplacement vertical de la phase solide et q la vitesse de filtration de Darcy.

Considérer que les caractéristiques physiques sont constantes au cours d'un essai et ne dépendent pas de la déformation du matériau est une hypothèse forte. En effet, la perméabilité,

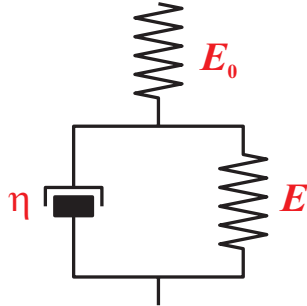


FIG. 5.3 – Élément rhéologique de Poynting-Thomson.

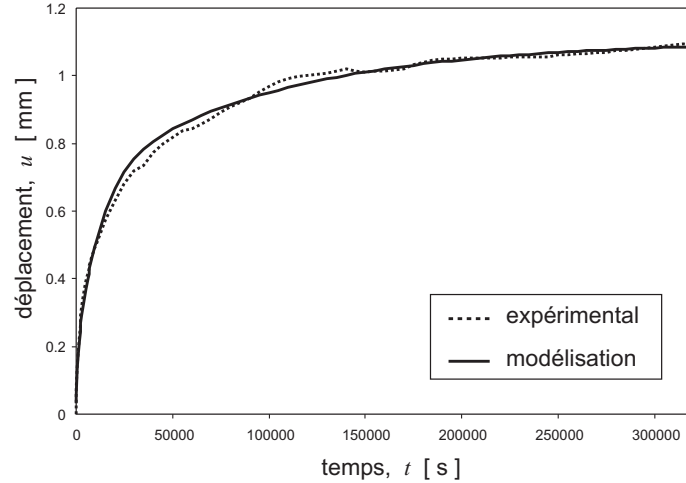


FIG. 5.4 – Consolidation œdométrique : comparaison entre les évolutions expérimentale et théorique.

k , dépend sensiblement de la porosité du gel [Gu et al., 2003; Urciuolo et al., 2008]. Cependant pour les faibles déformations imposées dans ces essais, cette première hypothèse peut être satisfaisante.

Pour identifier les trois propriétés rhéologiques (E_0 , E , η) et la perméabilité hydraulique (k), à partir des courbes expérimentales, une résolution numérique du modèle est intégrée dans un algorithme d’optimisation non-linéaire de type Levenberg-Marquardt. Vu le grand nombre de paramètres du modèle et leurs corrélations, une procédure d’estimation en deux étapes a été mise en place. La 1^{ière} phase s’intéresse aux temps “courts” où le modèle rhéologique peut être simplifié par un élément élastique, afin de proposer une première estimation de la perméabilité, k , et du module, E_0 . La 2^{ième} phase intègre le comportement aux temps “longs” pour déterminer le module, E , et la viscosité, η (Fig. 5.4).

Il faut remarquer que les modules de rigidité, E et E_0 , sont des modules œdométriques, qui sont fonctions du module d’Young et du coefficient de Poisson. La détermination de chacune de ces deux propriétés nécessite un appareillage plus sophistiqué telle qu’une cellule triaxiale, ou le couplage avec des essais dans des configurations géométriques différentes. Un exemple est donné dans la partie 5.3.2 avec un essai de consolidation sphérique sous contrainte osmotique.

Les quatre degrés de liberté permettent au modèle d’adhérer au comportement expérimental. Cependant, ce grand nombre de paramètres rend délicat l’identification des propriétés et les valeurs estimées montrent une assez forte disparité. De plus, la structure et les caractéristiques du gel d’Agar-Agar sont très sensibles aux conditions de gélification [Kusukawa et al., 1999; Aymard et al., 2001] et altèrent la reproductibilité du matériau testé.

L’amélioration de cette procédure de caractérisation poro-mécanique passe par l’acquisition de données supplémentaires, principalement concernant la phase fluide. Ainsi, la mesure de l’évolution de la pression interstitielle à la base de l’échantillon au cours de l’essai fournirait une information suffisante pour faire converger la procédure d’identification. Le développement d’une cellule de mesure pour des échantillons de petites dimensions est en cours, dans le but de caractériser la partie centrale du disque intervertébral : le nucléus pulposus.

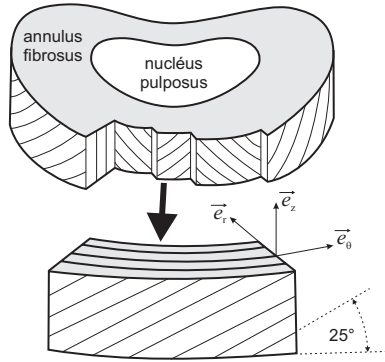


FIG. 5.5 – Architecture du disque et orientation des fibres.

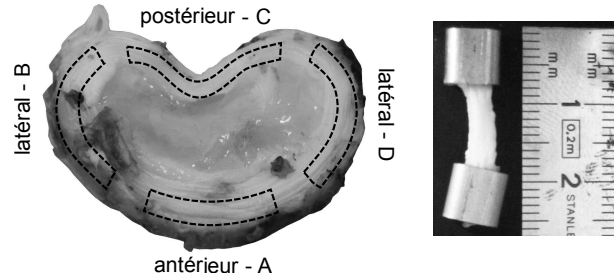


FIG. 5.6 – Localisation et géométrie des éprouvettes de traction.

5.1.2 L'annulus fibrosus

[Mastère : G. Moya, M. Altman – publications : A18, Cn13]

L'annulus fibrosus est le tissu périphérique du disque intervertébral, disposé en lamelles concentriques. Il est composé de microfibrilles de collagène (15%) tissées et orientées à environ 25° par rapport au plan horizontal (Fig 5.5). L'ensemble est noyé dans une matrice extracellulaire composée en grande partie d'eau et de fibres d'élastine réalisant la jonction entre les fibres de collagène [Yu et al., 2007]. Les extrémités des fibres sont ancrées dans les plateaux cartilagineux de part et d'autre du disque et assurent la liaison mécanique entre les corps vertébraux. Lorsque le disque est soumis à de la compression verticale, l'écrasement du nucléus, incompressible, génère des contraintes radiales contenues par l'annulus. Dans cette situation, le tissu de l'annulus subit majoritairement de la traction circonférentielle dans le plan horizontal. Ainsi, pour caractériser son comportement, des éprouvettes parallélépipédiques de section 2×2 mm et de longueur 10 mm sont découpées dans les lamelles périphériques à différentes positions du disque (Fig. 5.6).

Les éprouvettes sont immergées dans une solution physiologique à 37°C et soumises à des cycles de charge-décharge à vitesse constante ($v = 0,01 \text{ mm/s}$) pour des déformations maximales de 10%. Un comportement fortement non-linéaire est observé avec une augmentation rapide de la rigidité (Fig. 5.7) [Klisch et Lotz, 1999; Wagner et Lotz, 2004]. Un cycle de traction révèle un hystérésis important, signature d'un effet visqueux. De plus, on remarque une accommodation du tissu dont le comportement converge vers une courbe unique après environ 5 cycles. Enfin, les niveaux de contrainte enregistrés dépendent significativement de l'origine du disque (porc ou agneau) et de la localisation de l'éprouvette (antérieure, latérale ou postérieure). Basées sur une approche de milieux continus renforcés par des fibres, des formulations hyper-élastiques ont été développées pour rendre compte de ce comportement non-linéaire. Cela conduit à construire des potentiels d'énergie de déformation exponentiels capables de représenter le comportement dans différentes configurations : traction ou compression sur des éprouvettes axiales, radiales ou circonférentielles [Klisch et Lotz, 1999; Guerin et Elliott, 2006]. Cependant, avec ces approches homogénéisées, les modifications géométriques de la micro-structure sont cachées, ce qui rend délicat l'analyse de l'origine de ce comportement mécanique complexe. Par des techniques d'imagerie, la réorientation des fibres au cours d'un essai de traction a été quantifiée [Tower et al., 2002; Guerin et Elliott, 2006] et semble montrer que ces variations d'orientation seraient suffisantes pour expliquer la non-linéarité du comportement.

La micro-structure orientée des fibres de collagène et la dissipation visqueuse caractéristique de la filtration de la phase liquide nous ont conduit à proposer le modèle rhéologique donné sur la figure 5.8. Les fibres de collagène sont modélisées par une raideur élastique, E_f , alors que la matrice poreuse est représentée par un élément visco-élastique de Maxwell, E_m et η_m . La

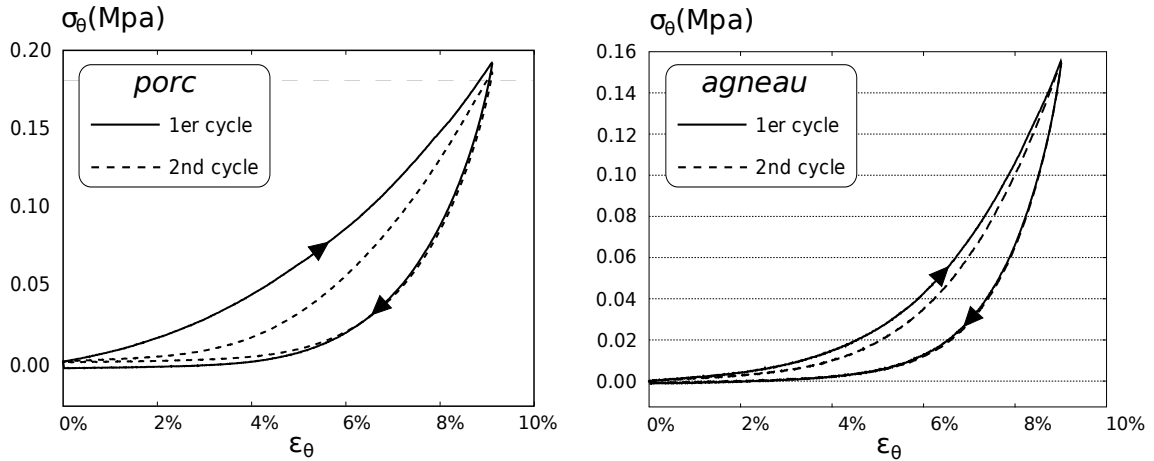


FIG. 5.7 – Cycles de traction uniaxiale sur des éprouvettes de porc et d'agneau.

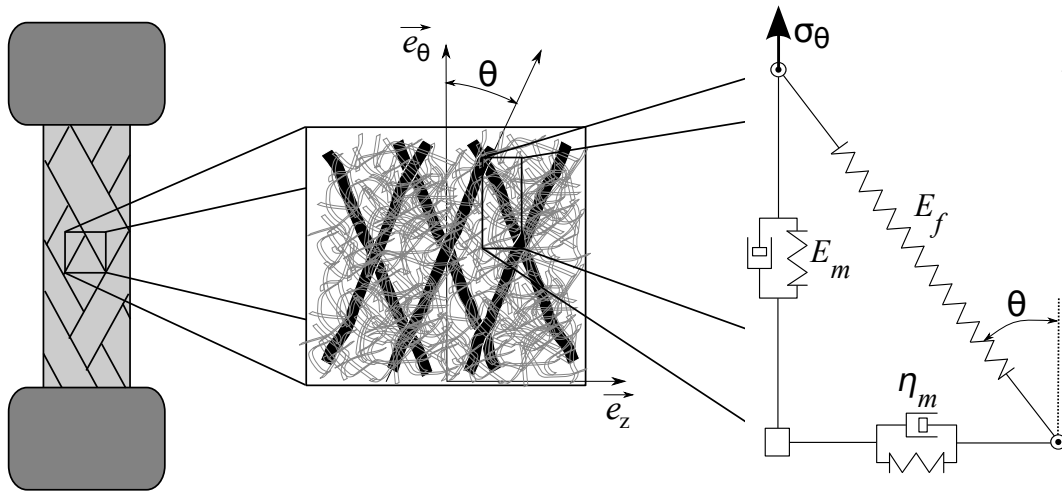


FIG. 5.8 – Micro-structure du disque et modèle rhéologique associé.

particularité de ce modèle rhéologique bi-dimensionnel est de prendre en compte la géométrie micro-structurelle à travers l'angle, θ , et de simuler la réorientation des fibres dans l'axe de la traction lors de la déformation axiale.

Une résolution numérique de ce modèle est intégrée dans un algorithme d'optimisation non-linéaire de type Levenberg-Marquardt afin d'identifier les trois propriétés rhéologiques (E_f , E_m , η_m) et l'angle initial des fibres, θ_0 . Appliqué aux différentes mesures expérimentales, un très bon accord est obtenu (Fig. 5.9). En particulier, le modèle est très sensible à l'angle initial des fibres, θ_0 , et les valeurs obtenues sont en accord avec les caractérisations expérimentales [Cassidy et al., 1989; Guerin et Elliott, 2006]. Cependant, la modélisation de l'écoulement du liquide physiologique au sein de la matrice poro-élastique se traduit par un opérateur de diffusion, qui ne peut pas être correctement représenté par un élément visqueux, η_m , ce qui explique les écarts observés.

Ces résultats semblent montrer que le comportement non-linéaire de l'annulus est principalement dû à la réorientation des fibres au cours de l'essai. Par ce mécanisme, le modèle prévoit une contraction transversale importante et conduit à des coefficients de Poisson supérieurs à 0,5. Pour vérifier expérimentalement ces effets, deux microscopes placés dans les deux plans transversaux permettent l'acquisition vidéo des profils de l'éprouvette (Fig. 5.10). Un traitement numérique

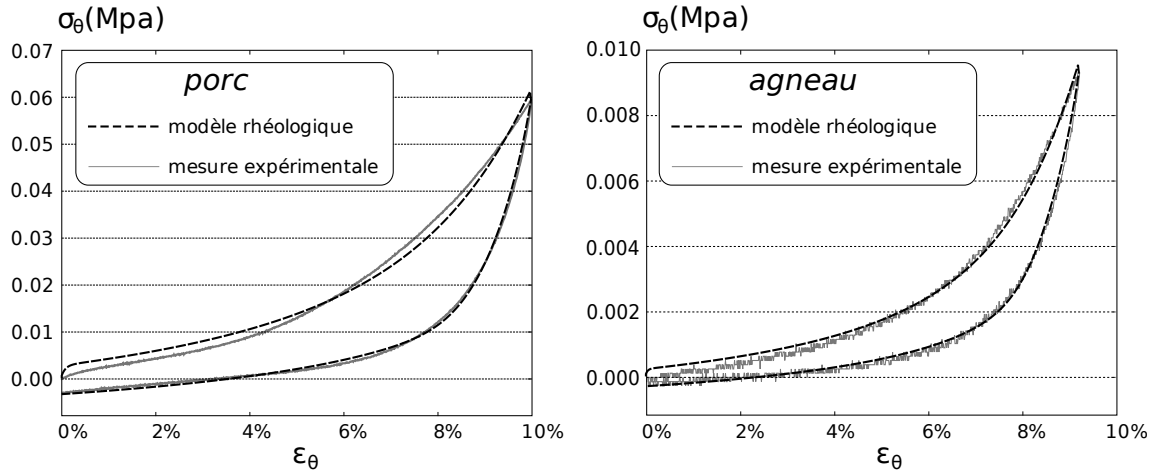


FIG. 5.9 – Comparaison entre le modèle rhéologique et les mesures expérimentales.

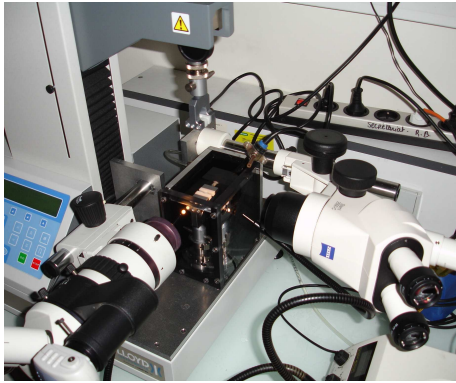


FIG. 5.10 – Dispositif expérimental d’acquisition vidéo lors d’un essai de traction.

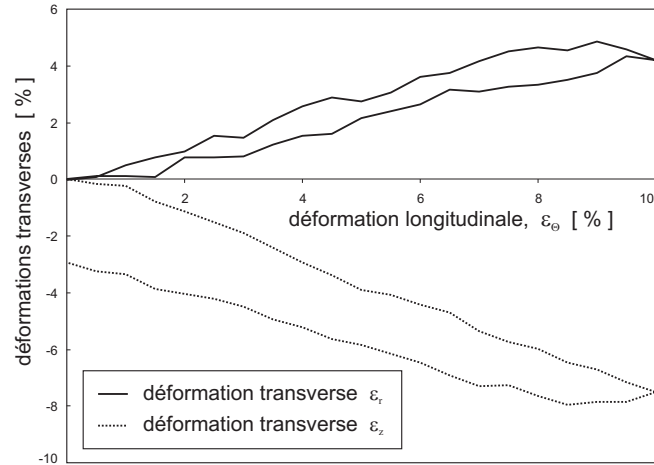


FIG. 5.11 – Évolutions des déformations transverses, ϵ_r et ϵ_z , en fonction de la déformation longitudinale, ϵ_θ , lors d’un cycle de chargement.

des images donne accès l’évolution des déformations transversales, ϵ_r et ϵ_z , au cours des essais (Fig. 5.11). Dans la direction verticale, \vec{e}_z , qui correspond à la direction transversale du modèle rhéologique, on observe une contraction importante de l’éprouvette caractérisée par un coefficient de poisson compris entre 0,5 et 1. Ce résultat accrédite notre hypothèse concernant le rôle central joué par la réorientation des fibres. De plus, la dilatation observée dans la direction radiale, \vec{e}_r (Fig. 5.11) est en accord avec le modèle rhéologique qui prédit une surpression hydraulique dans l’échantillon, cette surpression a tendance à écarter les lamelles entre elles (Fig. 5.5).

Cette première analyse a été développée dans le cadre des transformations infinitésimales, hypothèse dont la pertinence est discutable vu l’importance des déformations subies par un disque intervertébral. Une modélisation en transformations finies semble inéluctable pour poursuivre ce travail. Néanmoins, cette caractérisation poro-mécanique de l’annulus fibrosus met en évidence des couplages transfert/déformations qui ne pourraient pas être représentés par une modélisation poro-élastique classique. Ce comportement particulier doit jouer un rôle important dans la structuration de l’écoulement au sein du disque, ainsi que dans les échanges de liquide physiologique avec son environnement.

5.2 Prise en compte des forces capillaires

[Thèse : F. Soulié – publications : A3, A9, A10, B2, Ci5]

En présence d'eau, la cohésion d'un milieu granulaire est assurée par différents mécanismes physiques : forces de Van der Waals, forces électrostatiques par l'intermédiaire des double-couche électriques, cimentation, liaisons chimiques et les forces capillaires. Pour des tailles de grains comprises entre 1 μm et 1 mm, les forces capillaires sont généralement les plus importantes [Aveyard et al., 1999; Seville et al., 2000].

L'approche numérique basée sur la méthode des éléments discrets semble parfaitement appropriée pour étudier l'influence des ponts capillaires sur le comportement mécanique macroscopique. Il s'agit, dans un premier temps, de développer une loi locale de comportement d'un joint capillaire, puis, d'intégrer cette relation dans un code de simulation pour tester la résistance mécanique d'un assemblage compact de grains.

5.2.1 Modélisation locale d'un joint capillaire

Par une approche mécanique ou thermodynamique, l'équilibre d'un pont capillaire est défini par l'équation suivante :

$$\Delta p y(x) + \sigma \frac{1 + y'^2(x) - y(x) y''(x)}{(1 + y'^2(x))^{3/2}} = 0 \quad (5.3)$$

où $y(x)$ décrit le profil de l'interface liquide/gaz. Cette équation différentielle doit être couplée aux relations définissant le volume du pont capillaire en fonction des paramètres géométriques (diamètres des billes, distance inter-granulaire, angles de contact, ...). La résolution numérique de ce système d'équations non-linéaires permet de construire un ensemble de triplets (F, D, V) , où F est la force de traction générée, D la distance inter-granulaire et V le volume du pont capillaire. Afin d'être intégrée dans un code numérique, une relation explicite sous la forme $F = f(D, V)$ est ajustée. Cette loi constitue une extension au cas polydisperse du modèle proposé par Mikami et al. [1998] dans le cas monodisperse.

$$F = \frac{\sqrt{r}}{2} [c + \exp(aD + b)] \quad (5.4)$$

où $r = \frac{R_1}{R_2}$ est le rapport des rayons des grains. Les coefficients a , b et c sont des fonctions du volume de pont liquide V et de l'angle de mouillage θ [Soulié et al., 2006]. Cette loi de cohésion capillaire est complétée par un critère de rupture. Dans le cas monodisperse, Lian et al. [1993] ont proposé la relation suivante :

$$D_{rupture} = (1 + 0,5\theta) V^{1/3} \quad (5.5)$$

Une étude expérimentale portant sur le comportement mécanique d'un joint capillaire a permis de tester le modèle proposé. Le principe consiste en des essais de traction contrôlés en déplacement sur des doublets constitués de deux billes d'acier inoxydable ($\phi = 2$ à 10 mm), liées par un pont capillaire de volume fixé ($V = 1$ à 4 mm³) (Fig. 5.12a). Des exemples de comparaison entre les efforts de traction mesurés et la modélisation précédente sont présentés sur la figure 5.12b). Les évolutions non-monotones observées résultent de la variation de l'angle de mouillage au cours d'un essai. Le film liquide ne mouille pas la surface de la bille lors de la mise en place initiale du pont capillaire et prend une configuration géométrique correcte après un faible écartement des billes. Cet aspect n'est pas pris en compte dans le modèle théorique et explique les écarts lorsqu'on le compare aux résultats expérimentaux.

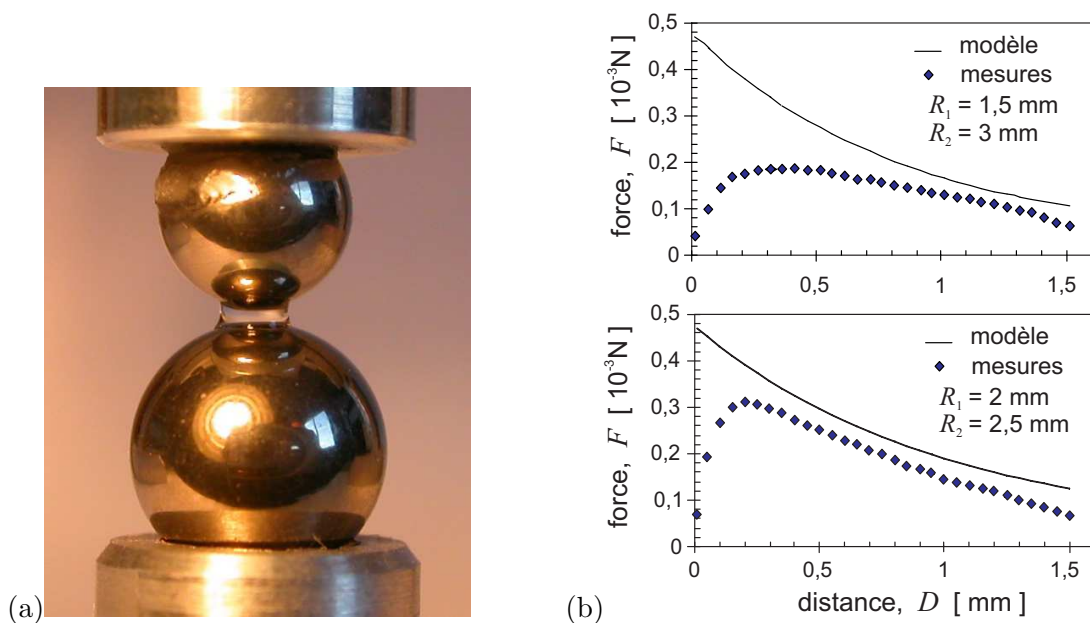


FIG. 5.12 – Étude expérimentale : (a) doublet capillaire, (b) comparaison entre les évolutions expérimentales de la force capillaire et les prédictions théoriques.

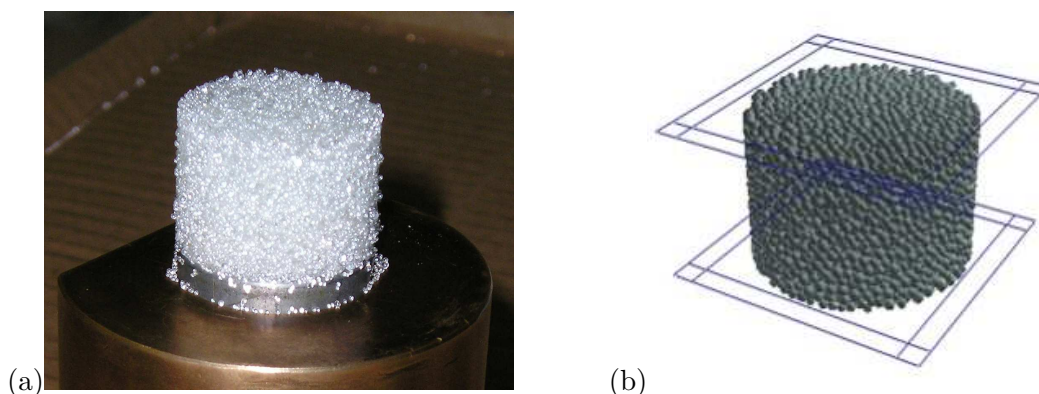


FIG. 5.13 – Assemblage compact de grains liés par capillarité : (a) échantillon réel, (b) échantillon numérique comprenant environ 10000 billes.

5.2.2 Études numérique et expérimentale d'un assemblage compact

La loi de comportement d'un pont capillaire a été intégrée dans un code aux éléments discrets (dynamique moléculaire) développé dans l'équipe. Elle est associée, d'une part, à une loi de contact unilatérale régularisée, et d'autre part, à une condition de création spontanée d'un joint capillaire lorsque la distance inter-granulaire passe sous un certain seuil. Lors de la déformation d'un assemblage de grains, des ponts capillaires sont rompus alors que d'autres se créent. Pour assurer la validité et la constance des informations macroscopiques telles que la teneur en eau, une gestion de la répartition de l'eau au sein de l'échantillon est intégrée. A partir d'observations expérimentales bi-dimensionnelles, différents critères de répartition ont été développés pour prendre en compte la diversité des tailles de grains et attribuer un volume adéquat lors de la création d'un nouveau joint.

Des essais de compression d'échantillons cylindriques ($\phi=25$ mm, $h=17$ mm) ont été réalisés expérimentalement et numériquement (Fig. 5.13). Les échantillons numériques présentent un

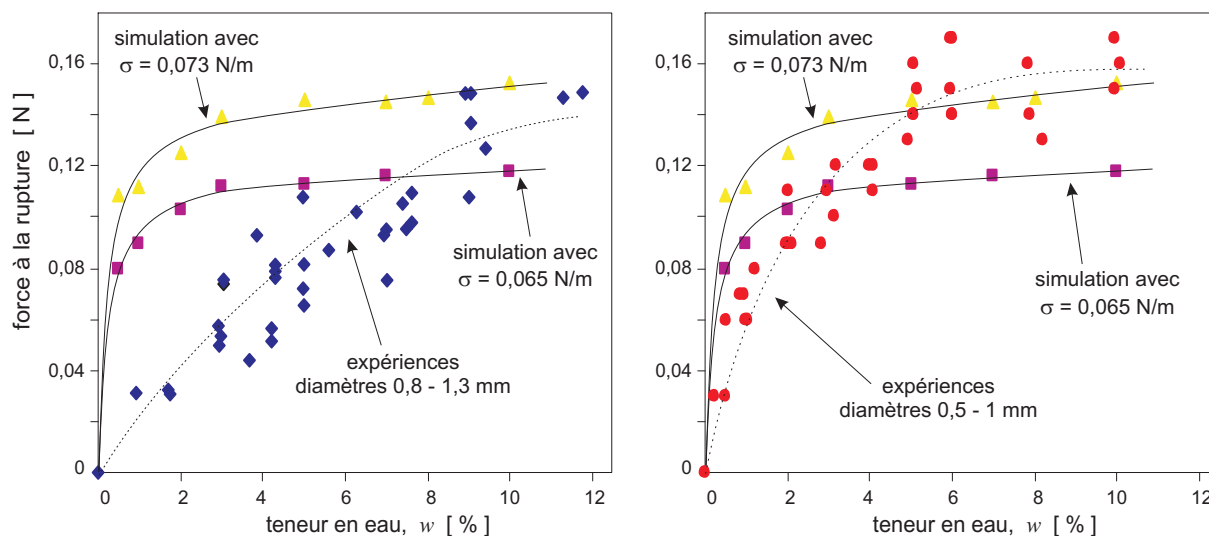


FIG. 5.14 – Évolution de la force à la rupture en fonction de la teneur en eau. Confrontation des résultats numériques et expérimentaux avec deux granularités différentes.

comportement plutôt plastique avec un effort maximum au début de la déformation ($\varepsilon=1$ à 2 %), alors qu’une rupture fragile avec effondrement est obtenue sur les échantillons réels. Les comparaisons entre les mesures expérimentales et les simulations numériques présentées sur la figure 5.14 utilisent le maximum de l’effort de compression calculé numériquement et la force avant effondrement appliquée sur les échantillons réels.

L’évolution globale de la force à la rupture avec la teneur en eau est la même pour les essais numériques et expérimentaux. Plusieurs facteurs peuvent expliquer les divergences observées : la tension superficielle et l’angle de mouillage sont deux paramètres délicats à mesurer et surtout à contrôler, les effets d’hystérésis peuvent modifier considérablement le comportement mécanique ; le chargement mécanique est piloté en déplacement lors des essais numériques alors qu’une force progressive mais discontinue est appliquée sur les échantillons réels ; la gravité et l’évaporation peuvent modifier la répartition des ponts capillaires dans l’échantillon alors qu’une distribution uniforme est modélisée numériquement.

L’influence de l’eau ne se limite pas seulement au mécanisme de cohésion capillaire, en effet, l’eau peut également favoriser les phénomènes de dissolution et/ou de cristallisation de solutés entre les grains. L’effet de la cristallisation est abordé à travers l’exemple de la compression simple d’assemblages granulaires. Les échantillons sont préparés avec une saumure saturée, puis sollicités en compression après des temps de séchage différents pour simuler une variation des états de cristallisation (Fig. 5.15). La figure 5.16 présente l’évolution de la force à la rupture en fonction de la masse de chlorure de sodium cristallisé pour deux teneurs initiales en saumure saturée. Cette figure montre que, pour les deux situations, les allures des courbes sont identiques. Deux types de comportements limites sont observés : un état “mou”, où l’échantillon granulaire contient essentiellement une solution liquide, son comportement est de type capillaire ; un état “raide”, où les liens entre grains sont des joints cristallisés et conduisent à des forces à la rupture plus élevées, son comportement est de type cimenté.

L’approche « milieux granulaires » est un modèle numérique du comportement de la phase solide d’un sol, et permet d’intégrer des lois d’interactions inter-granulaires variées. Sur ces aspects, une forte dynamique est présente au sein du L.M.G.C. Néanmoins, le couplage avec des phénomènes de transfert en phase liquide ou gazeuse nécessite des puissances de calcul telles qu’il n’est pas raisonnable aujourd’hui d’intégrer des interactions multi-physiques plus complexes.

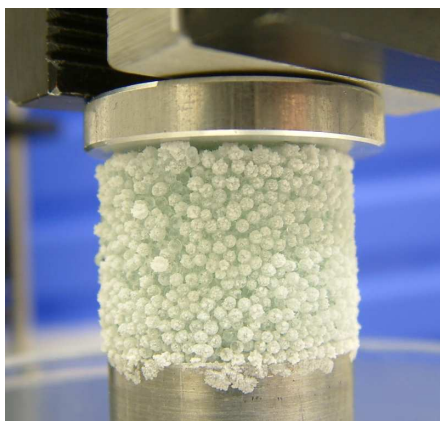


FIG. 5.15 – Échantillon de billes de verre cimenté par du sel cristallisé.

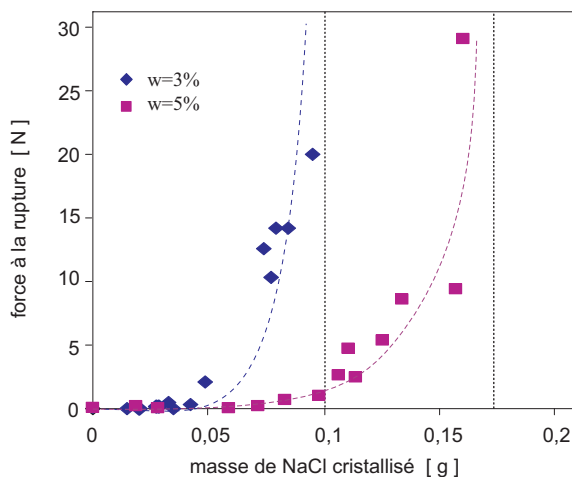


FIG. 5.16 – Force à la rupture en fonction de la masse de sel cristallisé.

5.3 Effets de quelques interactions multi-physiques

La prise en compte de couplages multi-physiques pour décrire le comportement mécanique des milieux complexes prend toute son importance dans l'étude des argiles ou des tissus biologiques. Dans ces milieux, la phase liquide ne peut pas être considérée "libre", car des interactions électrique, chimique et mécanique participent à la rhéologie des phases par des termes de couplage. Une baisse de la concentration saline provoque le gonflement par des mécanismes similaires que ce soit dans les argiles ou les tissus cartilagineux.

Avant d'affronter toute la complexité des matériaux naturels, une alternative est l'utilisation du gel d'Agar-Agar comme matériau modèle, afin d'acquérir une compréhension qualitative des phénomènes et en proposer ensuite une modélisation appropriée. Les résultats qui suivent sont des mises en évidence expérimentales de certains couplages multi-physiques, pour lesquels la modélisation et l'exploitation font encore défaut. Ils laissent cependant entrevoir des perspectives passionnantes.

5.3.1 Déformations induites par un gradient électrique

[DEA : B. Caillens – publications : B1]

La matrice solide du gel d'Agar-Agar est porteuse de charges électriques négatives, ce qui rend ce matériau sensible aux phénomènes électro-cinétiques (voir partie 4.3.1). En particulier, un potentiel d'écoulement résulte de la filtration de la phase liquide au sein du gel. Ce potentiel d'écoulement génère un champ électrique qui s'oppose au déplacement de la phase liquide, et se traduit par une viscosité électro-cinétique [Masliyah, 1994].

Ainsi, les essais de consolidation présentés au début de ce chapitre peuvent être réinterprétés pour mettre en évidence les couplages électro-cinétiques. Le même dispositif de consolidation œdométrique est utilisé, sauf qu'un voltmètre de grande impédance enregistre la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon (Fig. 5.17). Un exemple des évolutions des potentiels électriques de part et d'autre de l'échantillon est présenté sur la figure 5.18. Le flux relatif de filtration est dirigé vers le haut et provoque un déplacement des charges positives vers la face supérieure en accord avec les observations expérimentales. Les potentiels électriques se stabilisent à partir de $t = 30000$ s, qui correspond au temps caractéristique de l'opérateur de diffusion qui apparaît dans la modélisation poro-visco-élastique proposée dans la partie 5.1.1. Cette première phase représente le temps nécessaire à l'établissement d'un champ de déformation uniforme dans

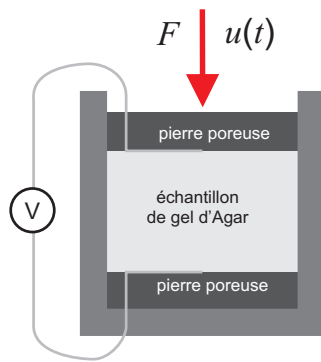


FIG. 5.17 – Dispositif de consolidation mécanique.

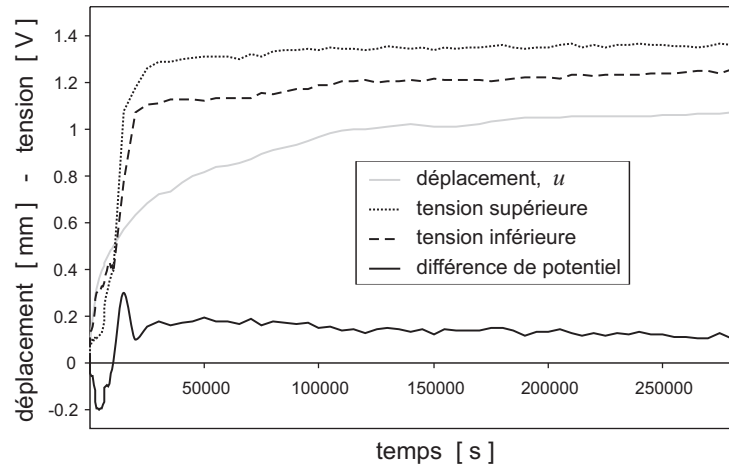


FIG. 5.18 – Consolidation œdométrique : évolutions du déplacement de la face supérieure de l'échantillon et des potentiels de part et d'autre de l'échantillon.

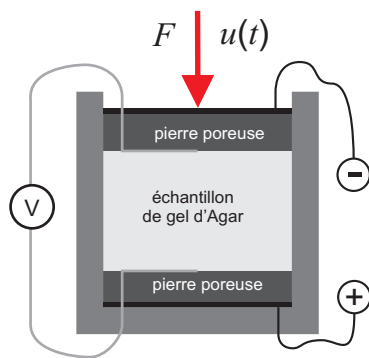


FIG. 5.19 – Dispositif de consolidation électro-mécanique.

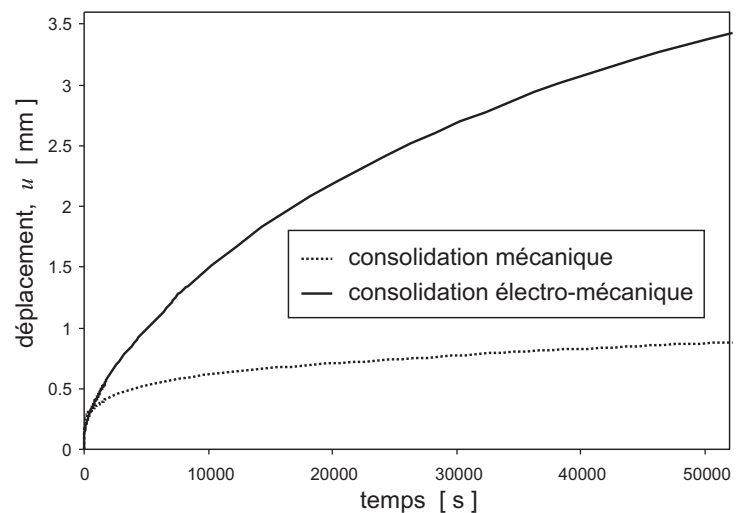


FIG. 5.20 – Consolidation œdométrique : comparaison des évolutions entre la consolidation mécanique et électro-mécanique.

l'échantillon. Le potentiel d'écoulement mesuré montre l'importance des effets électriques dans le comportement mécanique du matériau.

Dans un deuxième temps, un champ électrique extérieur est appliqué dans l'échantillon à l'aide de deux électrodes de carbone disposées de part et d'autre (Fig. 5.19). Le champ électrique est dirigé tel que le flux électro-osmotique accélère la consolidation. Dans deux configurations identiques, la figure 5.20 montre l'évolution du déplacement de la face supérieure de l'échantillon avec et sans champ électrique. L'influence du terme électrique est clairement prédominante. Cependant l'électrolyse de l'eau dans l'espace inférieur confiné perturbe rapidement les mesures et empêche de mener des expériences sur des temps plus longs.

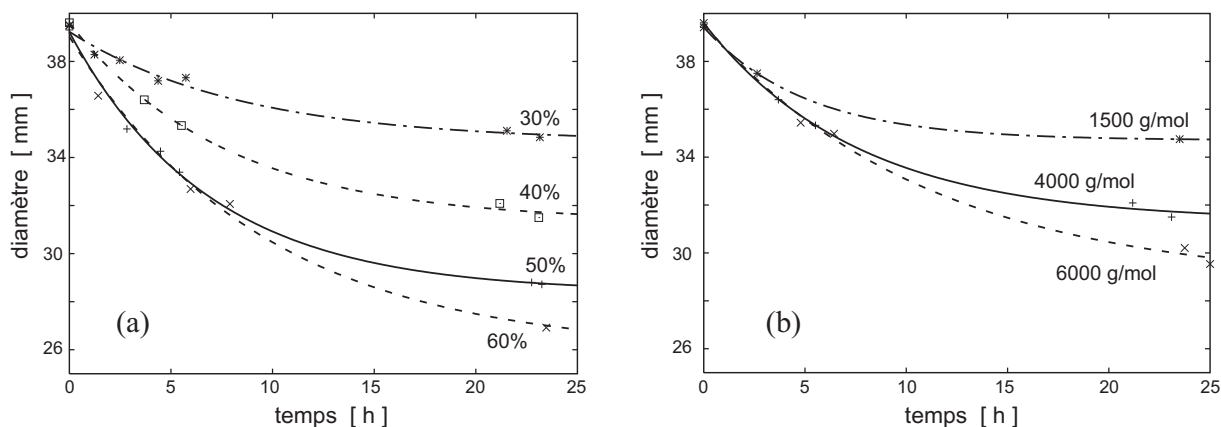


FIG. 5.21 – Évolution du diamètre d’une sphère de gel d’Agar-Agar plongé dans des solutions de PEG (a) de différentes concentrations, (b) de différents poids moléculaires.

5.3.2 Déformations induites par un gradient chimique

[DEA : V. Richefeu – publications : A2, B1]

L’osmose est aussi un moteur des transferts de la phase liquide au sein d’un milieu poreux. Elle provient de la faible diffusivité d’un soluté, alors que le solvant peut s’écouler librement. On parle d’“exclusion” du soluté qui peut avoir deux origines différentes : une raison géométrique lorsque le soluté est une molécule de grande taille comparable à l’ouverture du réseau poreux ou une raison électrique lorsque le soluté est un ion dans un réseau poreux porteur de charges électriques opposées. Le premier type permet la fabrication des fruits confits, alors que le second est responsable de l’hydrophilie du disque intervertébral.

La modélisation se base généralement sur la loi de Van’t Hoff (Eq. 3.6) qui relie la pression osmotique à la concentration du soluté. Un coefficient de réflexivité a été introduit par Staverman pour décrire la “qualité” du milieu poreux vis à vis des phénomènes osmotiques [Vidal et al., 1994]. Il est compris entre 0 et 1, la valeur maximum correspondant au cas d’une membrane semi-perméable idéale, totalement imperméable au soluté et parfaitement perméable au solvant. Les cas réels montrent que le soluté peut toujours diffuser dans le réseau poreux.

Pour quantifier ces phénomènes, des sphères de gel d’Agar-Agar saturées d’eau pure sont plongées dans des solutions aqueuses de PEG (PolyÉthylène Glycol). Le PEG est assimilé à un sucre soluble dans l’eau et disponible sous différentes tailles (masse molaire de 400 g/mol à 20000 g/mol). Faire varier la concentration en solution ou jouer sur le poids moléculaire du PEG permet d’agir sur la force osmotique qui génère le flux liquide. L’importance de ce phénomène est estimée à travers la vitesse de déshydratation des sphères caractérisée par l’évolution du diamètre. La figure 5.21a souligne l’influence directe de la concentration en soluté sur la force osmotique, alors que la figure 5.21b met en évidence que le coefficient de réflexivité dépend du poids moléculaire du soluté. En effet, la diffusivité du PEG dans le gel est d’autant plus faible que les molécules de PEG sont grandes.

Un équilibre est systématiquement atteint au bout d’une journée. Cet équilibre est fonction de l’amplitude des effets osmotiques de déshydratation qui s’oppose à la rigidité de la structure poreuse. Laisser les sphères plusieurs jours en solution permet d’observer une réhydratation. Elle apparaît lorsque le PEG a complètement diffusé dans le gel, annulant ainsi les gradients de concentration en soluté et la force osmotique.

L’exploitation de ces résultats requiert la modélisation des transferts osmotiques et en particulier la connaissance du coefficient de réflexivité. Celui-ci dépend du type de soluté en présence, mais aussi de la taille moyenne des pores qui évolue au cours de la déshydratation. La poursuite

de ce travail passe par une compréhension plus fine des phénomènes à l'échelle microscopique tels que l'interaction entre le soluté et le squelette solide.

5.4 Perspectives

5.4.1 Déformations sous sollicitations mécanique, électrique et chimique

Différents aspects des couplages mécanique/transfert ont été présentés dans ce chapitre. Chacun d'eux a été mis en évidence indépendamment. L'objectif à ce stade consiste à les aborder ensemble pour conduire à une modélisation complète. Le cadre s'élargit à l'étude d'un matériau poreux très déformable saturé par une solution ionique dont la phase solide est porteuse de charges électriques. Ainsi les déformations peuvent être provoquées par des sollicitations mécanique, hydraulique (gradient de pression), électrique (champ électrique) ou chimique (gradient de concentration).

De nombreuses modélisations sont disponibles dans la littérature [Gu et al., 1998; Huyghe et Janssen, 1999; Gajo et al., 2002; Moyne et Murad, 2006]. Cependant, il semble manquer une compréhension intuitive des coefficients de couplage introduits et des applications sur des matériaux réels. Dans cette vision, deux perspectives de travail se démarquent.

La **première** perspective concerne le développement de corrélations théoriques explicitant les dépendances des coefficients de couplage sur la micro-structure. Les méthodes de changement d'échelle telles que l'homogénéisation des milieux périodiques sont particulièrement adaptées dès que le problème microscopique est bien défini. Dans cette optique, les travaux de Moyne et Murad [2006] proposent un cadre rigoureux. La transposition des résultats sur des structures poreuses comme le gel d'Agar-Agar n'est pas forcément immédiate et nécessite de définir la géométrie microscopique. Sur cette base, on cherchera à évaluer la dépendance de la perméabilité électro-osmotique et du coefficient de réflexivité vis à vis de la taille caractéristique du réseau, de la densité de charges électriques portées par ce réseau et de la concentration ionique de la solution. De même, les nombreux résultats expérimentaux relatifs aux phénomènes de retard à la convection ("hindered convection") pourraient être réinterprétés à l'aide des techniques de changement d'échelle [Phillips et al., 1990; Johnston et Deen, 1999].

Actuellement, des travaux en cours utilisent la méthode d'homogénéisation afin de définir quelles sont les configurations qui conduisent au couplage entre la déformation d'un milieu poro-élastique et le transport dispersif d'un soluté. Dans un deuxième temps, à l'aide des techniques d'homogénéisation temporelle ou de perturbation cumulative, on cherche à évaluer la diffusion macroscopique provoquée par un chargement mécanique alternatif sur un milieu poro-élastique. Ce dernier point est en rapport avec l'étude de la nutrition du disque intervertébral qui est décrit dans la partie suivante.

La **deuxième** perspective s'intéresse à la mise au point d'un dispositif expérimental pour mettre en évidence et quantifier les couplages entre les déformations et les sollicitations mécanique, électrique et chimique. Une cellule de consolidation oedométrique uniaxiale sera encadrée par deux réservoirs dans lesquels la concentration ionique et le potentiel électrique seront contrôlés. Le développement d'une cellule d'essai triaxiale est envisagé, mais demande des techniques métrologiques plus fines.

5.4.2 Vers la modélisation du fonctionnement des organes biologiques : le disque intervertébral

La modélisation des déformations sous sollicitations couplées et les méthodes expérimentales de caractérisation évoquées dans la partie précédente conduisent naturellement à l'étude du

fonctionnement du disque intervertébral.

La compréhension des origines de la dégénérescence des disques, responsable des scolioses idiopathiques chez l'enfant, reste un problème ouvert, où les points de vue s'affrontent. Cette pathologie touche environ 4% des enfants de 10 à 14 ans. Le traitement chirurgical consiste à corriger les courbures par adjonction de structures métalliques rigides. Lorsqu'une intervention est planifiée, le choix des limites de l'instrumentation métallique amenant la rigidification des segments vertébraux (arthrodèse vertébrale) est un problème difficile et controversé. Il dépend notamment de l'évaluation pré-opératoire du caractère réductible ou non des courbures supérieures et inférieures. Cette réductibilité prend partiellement en compte l'état des disques intervertébraux. Cependant cette mesure est probablement insuffisante à en juger les déséquilibres post-opératoires qui peuvent apparaître parfois rapidement dans la région sous-jacente à l'arthrodèse vertébrale. Une avancée importante serait, d'une part, d'avoir des critères de choix du niveau inférieur de l'arthrodèse et, d'autre part, de préserver dans certains cas un ou plusieurs niveaux sous l'arthrodèse vertébrale en région lombaire. Ceci permettrait de conserver une meilleure mobilité du rachis et de diminuer les contraintes mécaniques exercées sur les vertèbres et les disques laissés libres.

Les tissus du disque sont des matériaux poreux très hydratés. La phase solide comporte des agrégats de protéoglycanes porteurs de charges électriques qui, par des effets électro-osmotiques, confèrent au disque son hydrophilie et sa capacité à résister aux sollicitations mécaniques. Pour maintenir ses propriétés, les cellules régénèrent perpétuellement sa matrice solide. Le disque n'étant pas vascularisé, les nutriments des cellules transitent majoritairement au travers des corps vertébraux disposés de part et d'autre du disque et sont transportés par le liquide physiologique qui le sature. Les déchets de la respiration cellulaire, essentiellement du dioxyde de carbone, doivent eux aussi être évacués via la phase liquide. D'autre part, l'activité cellulaire dépend de son environnement tel que le taux d'oxygène ou le pH.

Le transfert des nutriments et des déchets est réalisé par différents phénomènes physiques, tels que la diffusion moléculaire ou le transport convectif. De plus, l'activité physique et les phases de repos entraînent des cycles de chargement mécanique, provoquant ainsi des circulations de fluide entre le disque et les corps vertébraux. Cet effet de "pompage" journalier pourrait être le vecteur principal du transport des nutriments vers les cellules du disque. Notre hypothèse de travail est qu'une modification des sollicitations mécaniques appliquées sur le disque peut altérer les transferts de nutriments au sein du disque. La mauvaise nutrition cellulaire localisée pourrait alors être responsable d'une dégénérescence discale.

Pour appréhender le transport des nutriments au sein du disque intervertébral, notre approche repose sur trois modèles de travail. Le premier modèle est un **modèle animal**. Deux types de disques sont étudiés, des disques sains et des disques pathologiques provenant d'animaux pour lesquels une scoliose a été artificiellement provoquée par une arthrodèse. Le second modèle est un **modèle humain**. Des patients du service d'orthopédie pédiatrique de l'Hôpital des enfants de Toulouse sont suivis régulièrement sur une durée de 3 ans. Les mesures IRM issues de protocoles cliniques permettent de reconstruire des images 3D des disques scoliotiques et de suivre leurs évolutions. Enfin, le troisième modèle est un **modèle numérique**. Il est basé sur une formulation mathématique des phénomènes de transfert des nutriments au sein d'un disque soumis à des chargements mécaniques physiologiques cycliques.

Ces travaux sont développés dans le cadre d'une collaboration évoquée dans le premier chapitre de ce document, impliquant des compétences pluri-disciplinaires (scientifiques, chirurgiens orthopédistes, radiologues, vétérinaires). Notre apport concerne :

- la modélisation des transferts couplés dans un milieu poreux déformable,
- la caractérisation expérimentale des disques provenant du modèle animal,

- le développement d'un outil numérique associé qui intègre les caractéristiques physiques issues du modèle animal et les caractéristiques géométriques provenant du modèle humain.

Cette étude est à rapprocher des travaux sur la mécano-transduction qui cherchent à comprendre quels sont les vecteurs de transmission de l'information depuis une sollicitation mécanique extérieure jusqu'à la réponse cellulaire. Actuellement, la prise en compte de la phase fluide dans le comportement mécanique de l'os semble être une voie prometteuse [Huyghe et Cowin, 2003].

Conclusion

J'ai pu, dans mon parcours scientifique, mettre en œuvre différentes approches théoriques (méthodes de changement d'échelle, approche thermodynamique phénoménologique, mécanique des milieux granulaires) et apprécier les particularités de chacune d'entre elles. Souvent développées dans des communautés scientifiques différentes, elles mériteraient d'être utilisées dans un cadre commun sur des matériaux qui s'y prêtent. Le lien entre ces méthodes pourrait être exploité de différentes manières :

- Les coefficients phénoménologiques issus des approches thermodynamiques macroscopiques peuvent être explicités par changement d'échelle dans le cas de matériaux modèles où les problèmes microscopiques sont correctement définis. Ceci permet, lors du passage au matériau réel, de déduire des tendances globales à comparer aux mesures expérimentales.
- L'identification de certaines propriétés physiques à partir de données expérimentales nécessite de connaître la forme de la dépendance de ces propriétés sur d'autres caractéristiques accessibles à la mesure. C'est le cas pour la déshydratation osmotique et la dépendance du coefficient de réflexivité sur la teneur en eau du gel d'Agar-Agar. L'intégration dans les procédures d'identification des tendances théoriques développées à l'aide des techniques de changement d'échelle peut être une alternative.

La mise au point d'une technique expérimentale peut parfois apparaître comme une tâche "ingrate", car la majorité du temps est consacrée à résoudre des soucis technologiques avant de pouvoir aborder les problématiques scientifiques. C'est le cas lorsqu'on cherche à caractériser des phénomènes physiques élémentaires (diffusion, filtration, ...) sur des matériaux "mous" et des échantillons de petite taille (grain de café, disque intervertébral, ...) où les problèmes d'étanchéité sont récurrents. De plus ces matériaux, dont les propriétés évoluent avec les sollicitations mécaniques ou l'humidité ambiante, sont le siège de phénomènes couplés, ce qui peut parfois rendre illusoire l'ambition d'en isoler un seul. Cependant, la pratique expérimentale sur les matériaux réels reste la voie privilégiée pour investir de nouveaux thèmes de recherche, appréhender la phénoménologie des milieux complexes et éviter les pièges associés à la simulation numérique. Ainsi, un de mes objectifs de travail est de réserver une place importante aux études expérimentales afin de développer des méthodes d'identification des propriétés physiques associées aux couplages chémo-électro-mécaniques.

Les résultats scientifiques présentés dans ce manuscrit révèlent le rôle important joué par l'état thermodynamique de l'eau dans la modélisation des phénomènes de transfert. Les effets hygroscopiques influent fortement les cinétiques de changement de phase (évaporation, condensation, dissolution), ce phénomène peut jouer un rôle central vis à vis des transferts d'eau dans un sol. De même, les effets électriques à l'interface solide/liquide modifient le comportement mécanique homogénéisé d'un matériau poreux, conduisant à l'échelle macroscopique à l'apparition de couplages chémo-électro-mécaniques. Ces comportements particuliers trouvent leurs origines au niveau des interfaces entre les différentes phases, dont le rôle devient prédominant lorsqu'on s'intéresse à des matériaux très fins. Aux échelles considérées, les notions de la physique macroscopique peuvent être mises en défaut. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, il est nécessaire d'intégrer les connaissances en physico-chimie des interfaces dans nos modélisations mécaniques.

Vis à vis des perspectives, deux domaines de recherche se démarquent. Ces deux axes vont me permettre de structurer mes activités dans les prochaines années :

– **La géotechnique et l'agronomie**

Cet axe s'intéresse aux phénomènes de transfert dans les sols et matériaux non-saturés. En considérant un squelette solide indéformable, les difficultés majeures proviennent des interactions physico-chimiques entre les phases fluides et la matrice. Ceci est particulièrement visible dans les matériaux hygroscopiques, où l'adsorption surfacique modifie les cinétiques des phénomènes de transfert et des réactions chimiques. L'introduction d'une description physico-chimique des interfaces plus détaillée doit se faire en parallèle avec la mise en évidence expérimentale de certains couplages et dépendances.

L'orientation à terme vers l'étude de la géo-chimie des sols et de la relation « sol/plante » requiert des collaborations extérieures qui apporteraient la connaissance des processus géo-chimiques, complétant le cadre de modélisation des couplages que nous proposons.

– **La santé et le fonctionnement des organes biologiques**

La modélisation du transport de solutés dans un milieu poreux déformable soumis à des contraintes électrique, chimique ou mécanique montre tout son intérêt pour la compréhension des mécanismes de nutrition cellulaire au sein des tissus biologiques. Dans ce cadre, l'adéquation d'un modèle numérique du fonctionnement du disque intervertébral dépend de la qualité des coefficients matériaux introduits. Ainsi, l'identification des caractéristiques du matériau réel nécessite la mise en place de procédures expérimentales adaptées, qui doivent être répétées pour prendre en compte l'importante variabilité des matériaux biologiques.

L'objectif à long terme est d'aborder le fonctionnement (et pas uniquement le comportement) des organes biologiques. Le caractère « vivant » de ces matériaux se traduit par l'évolution de leurs propriétés et leur adaptabilité aux sollicitations extérieures. Pour cela, le comportement mécanique et les phénomènes de transport peuvent gouverner l'environnement chimique, mécanique et électrique des cellules, cependant l'évolution est contrôlée in fine par la réponse cellulaire. Ces objectifs nécessiteront une ouverture vers la biologie et l'introduction de modèles de comportement de l'activité cellulaire.

Bibliographie

- M.P. Allen et D.J. Tildesley. *Computer simulations of liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987.
- J.-L. Auriault. Heterogeneous medium : Is an equivalent macroscopic description possible? *International Journal of Engineering Science*, 29:785–795, 1991.
- J. L. Auriault et P. M. Adler. Taylor dispersion in porous media : Analysis by multiple scale expansions. *Advances in Water Resources*, 18:217–226, 1995.
- J. L. Auriault et P. Royer. Double conductivity media : A comparison between phenomenological and homogenization approaches. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36:2613–2621, 1993.
- J.-L. Auriault, T. Strzelecki, J. Bauer et S. He. Porous deformable media saturated by a very compressible fluid. *European Journal of Mechanics, A/Solid*, 9:373–392, 1990.
- R. Aveyard, J.H. Clint, V.N. Paunov et D. Nees. Capillary condensation of vapours between two solid surfaces : Effects of line tension and surface forces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:155–163, 1999.
- P. Aymard, D.R. Martin, K. Plucknett, T.J. Foster, A.H. Clark et I.T. Norton. Influence of thermal history on the structural and mechanical properties of agarose gels. *Biopolymers*, 59:131–144, 2001.
- J. Bear. On the tensor form of dispersion in porous media. *Journal of Geophysical Research*, 66:1185–1197, 1961.
- E.S Boek et M. Sprik. Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:3251–3256, 2003.
- G. Bolt et R. Miller. Calculation of total and component potentials of water in soil. *Transactions of the American Geophysical Union*, 39:917–928, 1958.
- R. M. Bowen. Compressible porous media models by use of the theory of mixtures. *International Journal of Engineering Science*, 20:697–735, 1982.
- J.-C. Bénét. *Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase*. Thèse de doctorat, USTL Montpellier 2, 1981.
- J.-C. Bénét et P. Jouanna. Phenomenological relation of phase change of water in a porous medium : experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 25:1747–1754, 1982.

- J.-C. Bénét, A.L. Lozano, F. Cherblanc et B. Cousin. Phase change of water in a hygroscopic porous medium. Phenomenological relation and experimental analysis for water in a soil. *Journal of Non-equilibrium Thermodynamics*, soumis, 2008.
- L. Casagrande. Electro-osmosis in soils. *Géotechnique*, 1:159–177, 1949.
- J. J. Cassidy, A. Hiltner et E. Baer. Hierarchical structure of the intervertebral disc. *Connect Tissue Res*, 23(1):75–88, 1989.
- A. Chamhari, B. Naon, F. Cherblanc, B. Cousin et J.-C. Bénét. Interpreting the drying kinetics of a soil using a macroscopic thermodynamic non-equilibrium of water between the liquid and vapour phase. *Drying Technology*, 2008.
- F.R.C. Chang, N.T. Skipper et G. Sposito. Monte carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 14:1201–1207, 1998.
- D.L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine, Serie 6*, 25:475–481, 1913.
- J. Chastanet et B.D. Wood. The mass transfer process in a two-region medium. *Water Resources Research*, 2007.
- J. Chen et G. Ma. Modelling deformation behaviour of polyelectrolyte gels under chemo-electro-mechanical coupling effects. *International Journal of Numerical Methods in Engineering*, 68:1052–1071, 2006.
- O. Coussy. *Poromechanics*. John Wiley and Sons, Chichester, England, 2004.
- F. Couture, P. Fabrie et J.-R. Puiggali. An alternative choice for the drying variables leading to a mathematically and physically well described problem. *Drying Technology*, 13:519–550, 1995.
- F. Couture, W. Jomma et J.-R. Puiggali. Relative permeability relations : A key factor for a drying model. *Transport in Porous Media*, 23:303–335, 1996.
- P.A. Cundall et O.D.L. Strack. A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechnique*, 29(1):47–65, 1979.
- G. Dagan. Solute transport in heterogeneous porous formations. *Journal of Fluid Mechanics*, 145:151–177, 1984.
- G. Dagan. *Flow and Transport in Porous Formations*. Springer-Verlag, New-York, 1989.
- S.R. De Groot et P. Mazur. *Non equilibrium thermodynamics*. North-Holland Pub. Co.1962, re-edited by Dover Publications Inc, New York, 1984.
- P. Delage, M. Audiguier, Y.J. Cui et M.D. Howat. Microstructure of a compacted silt. *Canadian Geotechnical Journal*, 33:150–158, 1996.
- P. Delage et Y.J. Cui. A novel filtration system for polyethylene glycol solutions used in the osmotic method of controlling suction. *Canadian Geotechnical Journal*, 45:421–424, 2008.
- J.-Y. Delenne, M.S. El Youssoufi, F. Cherblanc et J.-C. Bénét. Mechanical behaviour and failure of cohesive granular materials. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 28:1577–1594, 2004.

- A. J. Desbarats. Macrodispersion in sand-shale sequences. *Water Resources Research*, 26:153–163, 1990.
- C. V. Deutsch et A. G. Journel. *GSLIB Geostatistical Software Library and User's Guide*. Oxford University Press, 1998.
- A. Eidsath, R. G. Carbonell, S. Whitaker et L. R. Hermann. Dispersion in pulsed systems-III : Comparison between theory and experiment for packed beds. *Chemical Engineering Science*, 38:1803–1816, 1983.
- A. Gajo, B. Loret et T. Hueckel. Electro-chemo-mechanical couplings in saturated porous media : Elastic-plastic behaviour of heteroionic expansive clays. *International Journal of Solids and Structures*, 39:4327–4362, 2002.
- J. Garrido, E. Lopez, J. Pellicier et A. F. Tejerina. Electrokinetic processes : A new experimental method to obtain cross-coefficients. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 5:103–110, 1980.
- L. W. Gelhar, C. Welty et K. R. Rehfeldt. A critical review of data on field-scale dispersion aquifers. *Water Resources Research*, 28:1955–1974, 1992.
- A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. InterEditions, CNRS Editions, Paris, 1995.
- M. N. Goltz et P. V. Roberts. Three-dimensional solutions for solute transport in an infinite medium with mobile and immobile zones. *Water Resources Research*, 22:1139–1148, 1986.
- L.G. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9:457–468, 1910.
- M. Goyeneche, D.M. Bruneau, D. Lasseux, B. Desbat et J.P. Nadeau. On a pore-scale film flow approach to describe moisture transfer in a hygroscopic porous medium. *Chemical Engineering Journal*, 86:165–172, 2002.
- D. C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Review*, 41:441–510, 1947.
- T. Gröger, U. Tüzün et D.M. Heyes. Modelling and measuring of cohesion in wet granular media. *Powder Technology*, 133:203–215, 2003.
- W.Y. Gu, W.M. Lai et V.C.C. Mow. A mixture theory for charged hydrated soft tissues containing multi-electrolytes : passive transport and swelling behaviors. *Journal of Biomechanical Engineering*, 120:169–180, 1998.
- W.Y. Gu, W.M. Lai et V.C.C. Mow. Transport of multi-electrolytes in charged hydrated biological soft tissues. *Transport in Porous Media*, 34(1):143–157, 1999.
- W.Y. Gu, H. Yao, C.Y. Huang et H.S. Cheung. New insight into deformation-dependent hydraulic permeability of gels and cartilage, and dynamic behavior of agarose gels in confined compression. *Journal of Biomechanics*, 36:593–598, 2003.
- H.A.L. Guerin et D.M. Elliott. Degeneration affects the fiber reorientation of human annulus fibrosus under tensile load. *Journal of Biomechanics*, 39(8):1410–1418, 2006.
- E.A. Guggenheim. *Thermodynamique*. Dunod, Paris, 1965.

- J.M. Huyghe et S.C. Cowin. Preface on physicochemical and electromechanical interactions in porous media. *Transport in Porous Media*, 50:1–3, 2003.
- J.M. Huyghe et J.D. Janssen. Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. *Transport in porous media*, 34:129–141, 1999.
- M. Jean. The non-smooth contact dynamics method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 177:235–257, 1999.
- S.T. Johnston et W.M. Deen. Hindered convection of proteins in agarose gels. *Journal of Membrane Science*, 153:271–279, 1999.
- S.M. Klisch et J.C. Lotz. Application of a fiber-reinforced continuum theory to multiple deformations of the annulus fibrosus. *Journal of Biomechanics*, 32(10):1027–1036, Oct 1999.
- J. W. Kramers, S. Bachu, D. L. Cuthiell, M. E. Prentice et L. P. Yuan. A multidisciplinary approach to reservoir characterization : The Provost Upper Mannville B Pool. *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28:48–57, 1989.
- N. Kusukawa, M.V. Ostrovsky et M.M. Garner. Effect of gelation conditions on the gel structure and resolving power of agarose-based DNA sequencing gels. *Electrophoresis*, 20:1455–1461, 1999.
- K.C. Labropoulos, D.E. Niesz, S.C. Danforth et P.G. Kevrekidis. Dynamic rheology of agar gels : theory and experiments. part ii : gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model. *Carbohydrate Polymers*, 50(4):407–415, 2002.
- L. W. Lake et G. J. Hirasaki. Taylor’s dispersion in stratified porous media. *SPE Journal*, August:459–468, 1981.
- G. Lian, C. Thornton et M.J. Adams. A theoretical study of the liquid bridge forces between two rigid spherical bodies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161:138–147, 1993.
- G. Lian, C. Thornton et M.J. Adams. Discrete particle simulation of agglomerate impact coalescence. *Chemical Engineering Science*, 53(19):3381–3391, 1998.
- A.L. Lozano, F. Cherblanc, B. Cousin et J.-C. Béné. Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils. *European Journal of Soil Science*, 59:939–949, 2008.
- C. M. Marle. Ecoulements monophasiques en milieu poreux. *Revue de l’Institut Français du Pétrole*, pages 1471–1509, 1967.
- J.H. Masliyah. *Electrokinetic Transport Phenomena*. AOSTRA Series 12, Alberta, Canada, 1994.
- S. Masson et J. Martinez. Micromechanical analysis of the shear behavior of a granular material. *Journal of Engineering Mechanics*, 127(10):1007–1016, 2001.
- G. Matheron. *Eléments pour une théorie des milieux poreux*. Masson et Cie, 1967.
- M. Matsumoto. Molecular dynamics of fluid phase change. *Fluid Phase Equilibria*, 144:307–314, 1998.
- R. Meland, A. Frezzotti, T. Yttrhus et B. Hafskjold. Nonequilibrium molecular-dynamics simulation of net evaporation and net condensation, and evaluation of the gas-kinetic boundary condition at the interphase. *Physics of Fluids*, 16:223, 2003.

- T. Mikami, H. Kamiya et M. Horio. Numerical simulation of cohesive powder behavior in a fluidized bed. *Chemical Engineering Science*, 53(10):1927–1940, 1998.
- J.K. Mitchell. *Fundamentals of soil behavior*. Wiley Inter Science, second édition, 1993.
- P. Moldrup, T. Olesen, P. Schjønning, T. Yamaguchi et D.E. Rolston. Predicting the gas diffusion coefficient in undisturbed soil from soil water characteristics. *Soil Science Society American Journal*, 64:94–100, 2000.
- J.-J. Moreau. Some numerical methods in multibody dynamics : Application to granular materials. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 3:93–114, 1994.
- J.-J. Moreau. Contact et frottement en dynamique des systèmes de corps rigides. *Revue Européenne des Eléments Finis*, 9(11):9–28, 2000.
- C. Moyne et M.M. Murad. Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure. *International Journal of Solids and Structures*, 39: 6159–6190, 2002.
- C. Moyne et M.M. Murad. Macroscopic behavior of swelling porous media derived from micro-mechanical analysis. *Transport in Porous Media*, 50:127–151, 2003.
- C. Moyne et M.M. Murad. A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and Onsager's reciprocity relations in expansive clays : I homogenization analysis. *Transport in Porous Media*, 62:333–380, 2006.
- C. Moyne et P. Perre. Processes related to drying. part i. theoretical model. *Drying Technology*, 9:1135–1152, 1991.
- I. Mrani, J.-C. Bénet et G. Fras. Transport of water in a biconstituent elastic medium. *Applied Mechanics Review*, 48:717–721, 1995.
- I. Mrani, J.-C. Bénet, G. Fras et Z. Zrikem. Two dimensional simulation of dehydration of a highly deformable gel : moisture content, stress and strain fields. *Drying Technology*, 15(9): 2165–2193, 1997.
- F. Nicot et F. Darve. A multi-scale approach to granular materials. *Mechanics of Materials*, 37: 980–1006, 2005.
- J. Nitao et J. Bear. Potentials and their role in transport in porous media. *Water Resources Research*, 32:225–250, 1996.
- J.T.G. Overbeek. Thermodynamics of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid Science*, 8: 420–427, 1953.
- S.H. Park et G. Sposito. Structure of water adsorbed on a mica surface. *Physical Review Letters*, 89:doi 10.1103/PhysRevLett.89.085501, 2002.
- J. C. Parker et A. J. Valocchi. Constraints on the validity of equilibrium and first-order kinetic transport models in structured soils. *Water Resources Research*, 22:399–407, 1986.
- N. Pernodet, M. Maaloum et B. Tinland. Pore size of agarose gels by atomic force microscopy. *Electrophoresis*, 18(1):55–58, 1997.

- R.J. Phillips, W.M. Deen et J.F. Brady. Hindered transport in fibrous membranes and gels : effect of solute size and fiber configuration. *Journal of Colloid Interface Science*, 139:363, 1990.
- P. Porion, L.J. Michot, A.M. Faugère et A. Delville. Structural and dynamical properties of the water molecules confined in dense clay sediments : a study combining ^2H NMR spectroscopy and multiscale numerical modeling. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:5441–5453, 2007.
- M. Prat. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal*, 86:153–164, 2002.
- I. Prigogine et P. Mazur. Sur deux formulations de l'hydrodynamique et le problème de l'hélium liquide II. *Physica*, 17(7):661–679, 1951.
- M. Quintard. Diffusion in isotropic and anisotropic porous systems : Three-dimensional calculations. *Transport in Porous Media*, 11:187–199, 1993.
- M. Quintard, F. Cherblanc et S. Withaker. Dispersion in heterogeneous porous media : One-equation non-equilibrium model. *Transport in Porous Media*, 44:181–203, 2001.
- M. Quintard et S. Whitaker. Ecoulement monophasique en milieu poreux : Effet des hétérogénéités locales. *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée*, 6:691–726, 1987.
- M. Quintard et S. Whitaker. Two-phase flow in heterogeneous porous media : The method of large-scale averaging. *Transport in Porous Media*, 3:357–413, 1988.
- F. Radjai. Multicontact dynamics of granular systems. *Computer Physics Communication*, 121-122:294–298, 1999.
- P. S. C. Rao, R. E. Jessup, D. E. Rolston, J. M. Davidson et D. P. Kilcrease. Experimental and mathematical description of nonadsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates. *Soil Science Society of America Journal*, 44:684–688, 1980.
- F.F. Reuss. Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 2:327–337, 1809.
- P. Royer et J.-L. Auriault. Transient quasi-static gas flow through a rigid porous medium with double porosity. *Transport in Porous Media*, 17:33–57, 1994.
- T. Ruiz et J.C. Bénét. Phase change in a heterogeneous medium : comparison between the vaporisation of water and heptane in an unsaturated soil at two temperatures. *Transport in porous media*, 44:337–353, 2001.
- C. Saix, P. Devillers et M.S. El Youssoufi. Eléments de couplage thermomécanique dans la consolidation de sols non saturés. *Canadian Geotechnical Journal*, 37:308–317, 2000.
- E. Sanchez-Palencia. Non-homogeneous media and vibration theory. *Lecture Notes in Physics*, 127, 1980.
- J.P.K. Seville, C.D. Willett et P.C. Knight. Interparticle forces in fluidisation : A review. *Powder Technology*, 113:261–268, 2000.
- N.T. Skipper. Computer simulation of aqueous pore fluids in 2 :1 clay minerals. *Mineralogical Magazine*, 62:657–667, 1998.

- J. C. Slattery. Flow of viscoelastic fluids through porous media. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 13:1066–1071, 1967.
- F Soulié, F. Cherblanc, M.S. El Youssoufi et C. Saix. Influence of liquid bridges on the mechanical behaviour of polydisperse granular materials. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 30:213–228, 2006.
- O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Elektrochem.*, 30:508–516, 1924.
- C. Thornton, M.T. Ciomocos et M.J. Adams. Numerical simulations of diametrical compression tests on agglomerates. *Powder Technology*, 140:258–267, 2004.
- A. F. B. Tompson et L. W. Gelhar. Numerical simulation of solute transport in three-dimensional randomly heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 26:2541–2562, 1990.
- T.T. Tower, M.R. Neidert et R.T. Tranquillo. Fiber alignment imaging during mechanical testing of soft tissues. *Annals of Biomedical Engineering*, 30(10):1221–1233, 2002.
- C. Truesdell et R. A. Toupin. The classical field theories. Dans S. Flügge, éditeur, *Principles of Classical Mechanics and Field Theory, Encyclopedia of Physics, Volume III/1*, pages 226–858. Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 1960.
- F. Urciuolo, G. Imparato et P. A. Netti. Effect of dynamic loading on solute transport in soft gels implication for drug delivery. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 54:824–834, 2008.
- M. T. Van Genuchten, D. H. Tang et R. Guennelon. Some exact solutions for solute transport through soils containing large cylindrical macropores. *Water Resources Research*, 20:335–346, 1984.
- C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans. *Au-delà de l'équilibre*. Hermann, Paris, France, 1994.
- D.R. Wagner et J.C. Lotz. Theoretical model and experimental results for the nonlinear elastic behavior of human annulus fibrosus. *Journal of Orthopaedic Research*, 22(4):901–909, Jul 2004.
- S. Whitaker. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE J.*, 13:420–427, 1967.
- S. Whitaker. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media : a theory of drying. *Advances in Heat Transfer*, 13:119–203., 1977.
- S. Whitaker. Flow in porous media I : A theoretical derivation of darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1:3–25, 1986a.
- S. Whitaker. Flow in porous media II : The governing equations for immiscible, two-phase flow. *Transport in Porous Media*, 1:105–125, 1986b.
- K. Yasuoka, M. Matsumoto et Y. Kataoka. Dynamics near a liquid surface : Mechanisms of evaporation and condensation. *Journal of Molecular Liquids*, 65-66:329–332, 1995.
- A.T. Yeung. Coupled flow equations for water, electricity and ionic contaminants through clayey soils under hydraulic, electrical and chemical gradients. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 15:247–267, 1990.
- A.T. Yeung et S. Datla. Fundamentals formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 32:569–583, 1995.

- J. Yu, U. Tirlapur, J. Fairbank, P. Handford, S. Roberts, C.P. Winlove, Z. Cui et J. Urban. Microfibrils, elastin fibres and collagen fibres in the human intervertebral disc and bovine tail disc. *Journal of Anatomy*, 210(4):460–471, Apr 2007.
- J.T Zhang et B.X. Wang. Effect of capillarity at liquid-vapor interface on phase change without surfactant. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45:2689–2694, 2002.
- J.T. Zhang, B.X. Wang et X.F. Peng. Thermodynamics aspect of the shift of concave liquid/vapor interfacial phase equilibrium temperature and its effect on bubble formations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44:1681–1686, 2002.

Principales Publications

- [A10] Soulié F., El Youssofi M.S., Cherblanc F., Saix C. (2006) Capillary cohesion and mechanical strength of polydisperse granular materials, *European Physical Journal E*, vol. 21, 349–357.

Capillary cohesion and mechanical strength of polydisperse granular materials

F. Soulié^a, M.S. El Youssoufi, F. Cherblanc, and C. Saix

LMGC, UMR 5508 Université Montpellier 2, cc048 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Received 22 March 2006 and Received in final form 25 October 2006

Published online: 12 February 2007 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2007

Abstract. We investigate the macroscopic mechanical behaviour of wet polydisperse granular media. Capillary bonding between two grains of unequal diameters is described by a realistic force law implemented in a molecular-dynamics algorithm together with a protocol for the distribution of water in the bulk. Axial-compression tests are simulated for granular samples at different levels of water content, and compared to experiments performed in similar conditions. We find good agreement between numerical and experimental data in terms of the rupture strength as a function of water content. Our results show the importance of the distribution of water for the mechanical behaviour.

PACS. 45.70.Mg Granular flow: mixing, segregation and stratification – 83.80.Fg Granular solids – 81.05.Rm Porous materials; granular materials

1 Introduction

Small amount of water added to a granular mass has a strong effect on its mechanical behaviour. That is how sandcastles made from wet-sand grains keep standing [1, 2]. It can be shown that for 2 mm-sized sand grains, the capillary force acting between grains is of the same order of magnitude as a single grain weight. This force is strong enough to allow a granular mass to maintain its proper shape in the gravity field. The effect of capillary forces is of special interest to many fields including unsaturated soil mechanics and process industries (mineral, agronomic, chemicals and pharmaceuticals) [3–5].

The mechanical behaviour of wet granular materials has been investigated both by experiments and numerical simulations. Several experimental studies have focused on the influence of gravimetric water content w on the mechanical strength. In granulation processes, it has been observed that loose agglomerates are consolidated by increasing the moisture content [6]. The tensile strength [7, 8] and crushing strength [9] have also been studied as a function of water content. All these studies, concerning for the most part the powder industry, have been carried out for particles with diameters ranging from a few tens to a few hundreds of microns. In fact, the agglomerate resistance is inversely proportional to the particle size. Small grains are thus more adapted for the measurement of capillary force. A major issue is that local information at the particle scale is hardly accessible by experiments.

There is a class of models dealing with wet granular materials directly at the scale of a representative elementary volume (REV). Such models are often used in the framework of finite-element simulations. The scope of this approach is limited to particular applications. In fact, such models involve phenomenological parameters bearing no direct relation with the local interactions or the microstructure. In some cases, such as fracture initiation and propagation, the particle interactions play an important role and it is desirable to be able to account *ab initio* for the local physics. This particle scale modeling, known as discrete element method (DEM), provides a powerful tool for the investigation of granular media. It has been applied to wet granular materials only recently; see, *e.g.*, [10, 11]. Simulations using interactions of capillary type between grains have also been used to study aggregate formation in fluidized beds [12] or sheared granular materials [13].

Many reported DEM simulations deal with monodisperse packings and there is an extensive literature dealing with capillary forces for grains of equal diameters [14–16, 7, 12, 17]. Most real granular materials, such as soils, involve, however, a more or less broad distribution of grain diameters. As we shall see below, capillary forces are strongly dependent on grains diameters. It is thus essential to account properly for polydispersity (particle size distribution) in view of application to real materials.

Another important issue concerns the distribution of water inside the granular packing. The capillary forces appear for low water contents in the form of “bridges” between grains. In this “pendular” state, the spatial distribution of liquid bridges is not well known. Recent

^a e-mail: soulie@lmgc.univ-montp2.fr

microscopic observations provide interesting information about the evolution of the number of mobilized liquid bridges as a function of water content and the compactness in the case of monodisperse packings [18, 19]. However, the number of liquid bridges is dependent on the polydispersity and the anisotropy of granular arrangement.

Because of the limitations of the experimental approach and the complexity at the local scale (steric exclusions, capillary forces, polydispersity, distribution of capillary bonds), a multiscale approach bringing together modeling, DEM simulations and experiments is necessary. Indeed, experimental and numerical studies, carried out under similar conditions of granularity, compactness, anisotropy and water contents, should provide new insights by checking for the consistency of the data and the relevance of various modeling choices.

In this paper, we propose three complementary studies of wet granular media:

- Modeling of local interactions with experimental validation at this scale.
- Three-dimensional DEM simulations of polydisperse packings involving well-defined rules for the distribution of water given the water content as the only parameter accessible to experimental measurement.
- Experiments for qualitative and quantitative validation at the scale of the packing.

The capillary force between grains of different diameters is described in Section 2. We present DEM simulations of axial-compression tests in Section 3. The influence of water content and water distribution on the mechanical strength are investigated. The experiments are described in Section 4. Finally, in Section 5, we compare the numerical and experimental data and we discuss the assumptions used for the distribution of water.

2 Capillary cohesion between two grains of different diameters

At low water contents, the macroscopic cohesion of a granular material is ensured by the presence of pendular liquid bridges between grains. The liquid bridge between two spherical smooth grains of unequal diameters takes a complex axially symmetrical shape described by the Laplace-Young equation (Fig. 1):

$$\frac{\Delta p}{\sigma} (1 + y'^2(x))^{3/2} + \frac{1 + y'^2(x)}{y(x)} - y''(x) = 0, \quad (1)$$

where $\Delta p = p_{gas} - p_{liquid}$ is the pressure difference across the gas-liquid interface and σ is the surface tension of the liquid. The y -coordinate describes the profile of the liquid bridge along the common x -axis (Fig. 1). The resultant force in the presence of a liquid bridge can be calculated at the gorge [14, 16], *i.e.* for the neck radius y_0 of the liquid bridge (Fig. 1). This force consists of contributions from the surface tension σ and the pressure difference Δp :

$$F = 2 \pi y_0 \sigma + \pi y_0^2 \Delta p. \quad (2)$$

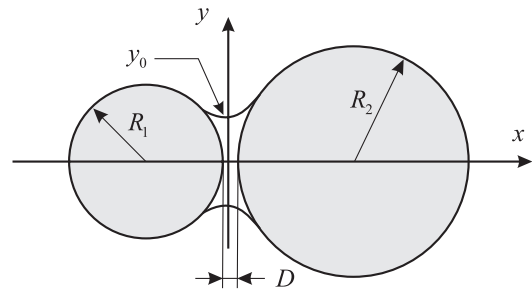


Fig. 1. Liquid bridge between two grains of unequal sizes.

Most expressions of the capillary force are based on assumptions of toroidal or parabolic shape of the liquid bridge and on the geometrical characteristics of the liquid bridge (such as the filling angle or the internal or external curvature radii) [20, 21]. Apart from the difficulties involved in the measurement of these parameters, those expressions do not provide the evolution of the capillary force in the form of a force-displacement relationship accounting for the water content as a macroscopic quantity directly accessible to measurement. This point conducted us to search an explicit formulation of the capillary force as a function of the interstitial gap and the volume of the liquid bridge (these parameters being also accessible to local experimental measurements). For DEM simulations, we need the expression of the capillary force as an *explicit* function of local geometrical and physical parameters. The relevant parameters are the radii R_1 and R_2 of the grains (where R_2 is the radius of the larger grain), the inter-particle distance D , the volume V of the liquid bridge, the contact angle θ , and the liquid/air surface tension σ . The set of equations (1) and (2) is supplemented with geometrical equations describing the inter-particle distance, the volume of the liquid bridge and the boundary conditions at the solid-liquid-gas interface on the grains. We obtain a system of coupled non-linear equations describing the capillary force and the configuration of the doublet of grains. This system is numerically solved for several configurations of the doublet. Then, we seek a fitting form for this set of solutions. An appropriate fitting form is [22, 23]

$$F = \pi \sigma \sqrt{R_1 R_2} \left[c + \exp \left(a \frac{D}{R} + b \right) \right], \quad (3)$$

where the coefficients a , b , and c are functions of the volume V of the liquid bridge, the contact angle θ and $R = \max(R_1, R_2)$:

$$\begin{aligned} a &= -1.1 \left(\frac{V}{R^3} \right)^{-0.53}, \\ b &= \left(-0.148 \ln \left(\frac{V}{R^3} \right) - 0.96 \right) \theta^2 - 0.0082 \ln \left(\frac{V}{R^3} \right) + 0.48, \\ c &= 0.0018 \ln \left(\frac{V}{R^3} \right) + 0.078. \end{aligned} \quad (4)$$

Plots of this analytical form are shown in Figure 2 for several liquid-bridge volumes. For grains in contact

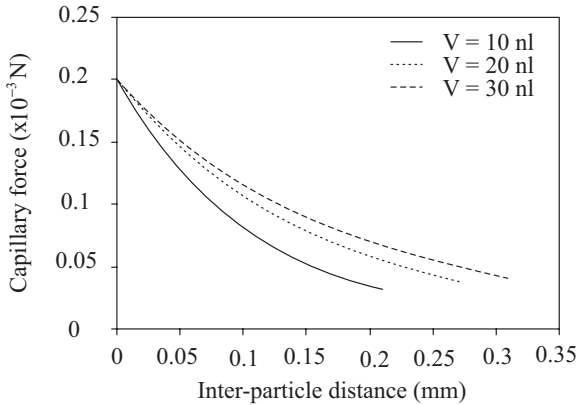


Fig. 2. Analytical estimate of the capillary force as a function of the inter-particle distance D for several volumes of liquid bridge V . The liquid bridge is assumed to be pure water ($\theta = 0$, $\sigma = 0.073$ N/m), the radii of grains are $R_1 = 0.4$ mm and $R_2 = 0.65$ mm.

($D = 0$), the capillary force does not depend on V . We also see that the capillary force decreases for increasing inter-particle distance up to the rupture of the liquid bridge.

This rupture is determined according to a criterion expressing the rupture distance $D_{rupture}$ as a function of V and the contact angle [16]:

$$D_{rupture} = (1 + 0.5\theta)V^{1/3}. \quad (5)$$

We conducted experiments to measure the capillary force and rupture distance for several configurations of grain doublets [22,23]. The proposed fitting form is consistent with the experimental results for both the capillary force and the rupture distance. The analytical relations (Eqs. (3) and (4)) were also successfully compared to experimental results reported by Willett *et al.* [24].

3 Numerical simulations of axial-compression tests

We used a DEM code which was initially developed for the simulation of cohesive granular materials with cemented bonds between particles in two dimensions [25] and extended to three-dimensional polydisperse materials [26, 27]. The kinematics of the grains is determined by explicit integration of Newton's laws of motions according to the velocity Verlet scheme [28]. The grains are represented by spheres interacting by normal repulsion, Coulomb friction and capillary cohesion. The normal repulsion between particles is modeled by a linear elastic spring acting along the normal to the contact plane. The Coulomb friction law with viscous regularization at zero sliding velocity governs tangential forces. The capillary cohesion force between grains is a normal force described by the relations (3) and (4).

The implementation of capillary cohesion in a numerical code requires a method for the distribution of water in

Table 1. Input parameters of numerical simulations.

Parameters	Values
Normal stiffness (N/m)	10^6
Inter-particle friction coefficient	0.3
Density of particles (kg/m^3)	2500
Time increment (s)	10^{-6}
Surface tension (N/m)	0.073
Contact angle (rad)	0

Table 2. Distribution of grain diameters in numerical simulations.

Diameter (mm)	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3
Proportion (%)	10	20	20	20	20	10

the packing. The total volume of water V_{liquid} is initially distributed according to the radii of the grain doublets. The liquid volume V_{ij} for a doublet composed of grains i and j is evaluated by the following rule:

$$V_{ij} = \frac{\tilde{V}_{ij}}{\sum_{k \in C} \tilde{V}_k} V_{liquid}, \quad (6)$$

where C denotes the set of capillary bonds and the indicative volume \tilde{V}_{ij} is defined by

$$\tilde{V}_{ij} = R_i R_j (R_i + R_j). \quad (7)$$

According to this rule, larger grains acquire more water. During compression, this distribution evolves with the bond network: liquid bridges can be broken or created between neighbouring grains. The rupture of a liquid bridge occurs when the inter-particle distance exceeds the rupture distance (Eq. (5)). On the other hand, a new liquid bridge is created when two grains come into contact. The distribution of the total water content is renewed regularly, at the same time as the Verlet neighbourhood list [28], in order to keep the total volume of water V_{liquid} constant.

Axial-compression tests on polydisperse granular assemblies are simulated with a set of parameters given in Table 1 [23]. Parameters such as the contact stiffness, friction angle and wetting angle have been adapted to a packing of glass beads with well-known values [29,12,30, 13]. Initially, a packing composed of 8000 spherical grains with a given size distribution (Tab. 2) is generated by deposition under the action of gravity in a cylindrical box. We obtain a cylindrical sample with a diameter of 25 mm and a length of 17 mm (Fig. 3). The porosity is $n = 0.38$. This geometrical configuration of our numerical samples is identical to the experimental one considered in Section 4. The packing is then subjected to axial compression between two plates. The upper plate is moved downwards at a constant speed of 1 mm/s, while the lower plate is immobile. Axial-compression tests are performed for several values of water content (ratio of the total mass of water to the mass of the grains): $w = 0.5\%$, and from $w = 1\%$ to $w = 10\%$ by increments of 1%.

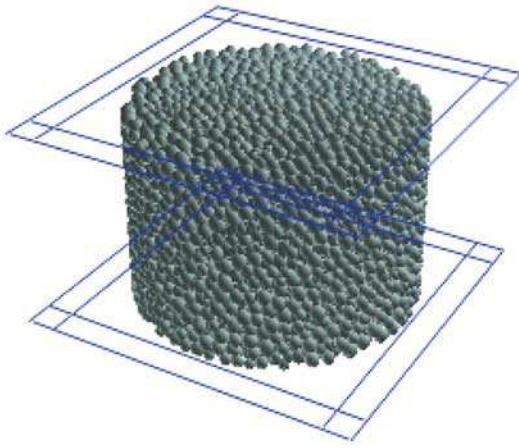


Fig. 3. Numerical granular assembly composed of 8000 spherical grains with diameters in the range from 0.8 mm to 1.3 mm.

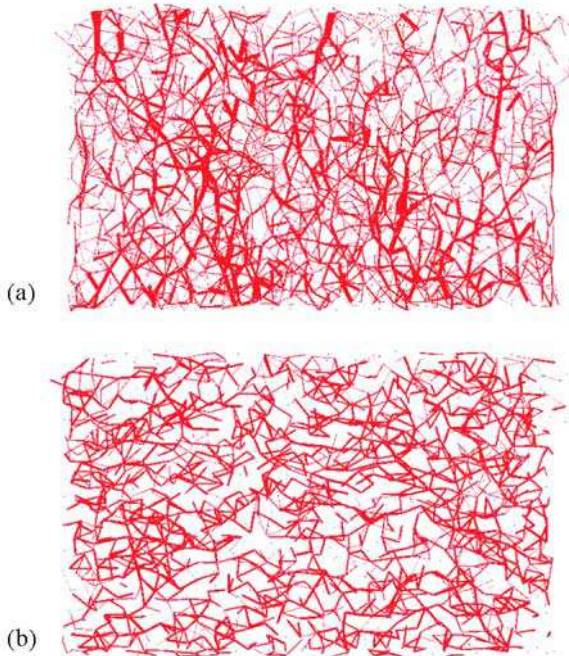


Fig. 4. Distribution of normal forces in a thin median vertical layer of the granular packing: (a) compressive forces, (b) tensile forces. The line thickness is proportional to the force.

We first consider the bond forces and particle displacements. Figure 4 shows the distribution of compressive and tensile forces in a thin median vertical layer. The thickness of the lines is proportional to the force. We see that a network of compressive forces appears preferentially along the vertical loading direction, whereas the tensile forces are mostly radial. This pronounced anisotropy is confirmed by Figure 5 that displays the polar diagrams of compressive and tensile forces along the vertical plane. The weak compressive forces (the range $0 < F_n < \langle F_n \rangle$, where $\langle F_n \rangle$ is the average normal force) have a nearly isotropic distribution. As Radjaï *et al.* showed [31], these weak forces prop strong force chains in the complementary “strong

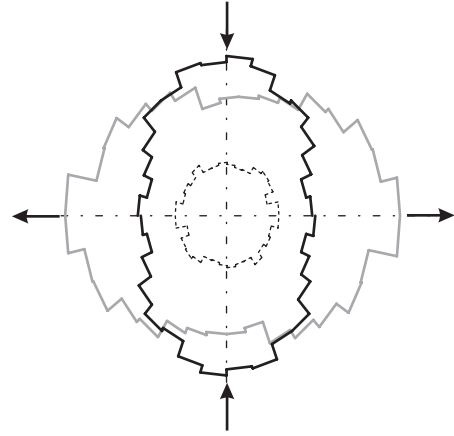


Fig. 5. Polar diagrams of strong (black solid line) and weak (dashed line) compressive forces, and tensile (gray solid line) forces along the vertical plane. The directions of extension and compression are represented by arrows.

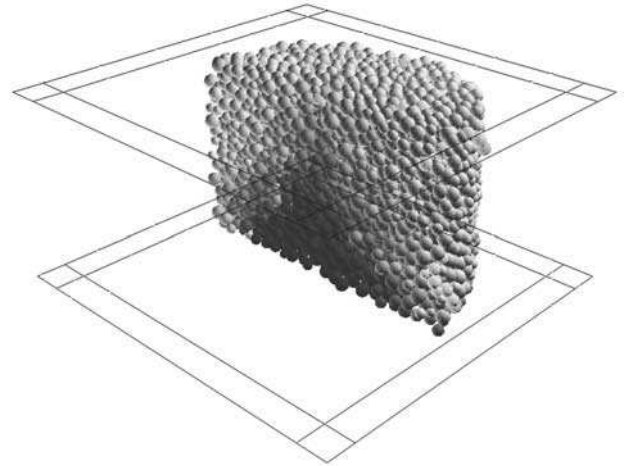


Fig. 6. Particle displacement field in a thin median vertical layer of the granular packing during the axial-compression test. The particle displacement is proportional to the clearness intensity. The gray levels represent the grain displacements ranging from zero displacement in dark to the largest displacement in white (about 1 mm).

network” (the range $F_n > \langle F_n \rangle$). The strong compressive forces form an anisotropic distribution with its longest axis oriented, as expected, in the loading direction. The tensile forces have an anisotropic distribution whose longest axis is perpendicular to that of compressive bonds, thus along the extension of the sample in the radial direction.

A snapshot of the particle displacement field is shown in Figure 6. We observe a well-defined discontinuity in particle motions. Two zones appear very clearly: on the one hand, the particles located in the upper and radial parts of the packing and, on the other hand, those located in the lower part. The large displacements of the particles in the first zone are due to the combined effects of gravity and the motion of the upper plate. The second zone, in which the particles are immobile, forms a cone supported at its base by the lower plate. The vertex angle is sharply

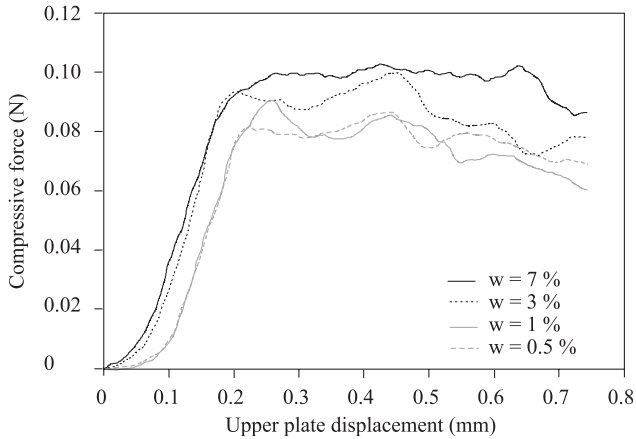


Fig. 7. Compressive axial force *versus* vertical displacement for $w = 0.5\%$, 1% , 3% , 7% in the numerical simulations.

marked. This can be explained by the presence of capillary forces that allow high repose angles to be obtained in wet granular materials [1, 32].

Figure 7 shows the evolution of the axial force as a function of the vertical displacement for four values of the water content $w = 0.5\%$, 1% , 3% , 7% . In all cases, the force increases (hardening) before declining (softening). The initial hardening is typical of granular media and it corresponds to the formation of strong contacts along the direction of compression. The overall dilation of the packing at the stress peak leads to a lower compactness and hence the increase of the mean inter-particle distance. As a result, the capillary forces decrease (Fig. 2) and the packing softens.

Figures 8 and 9 display peak forces as a function of water content from several simulations. The simulated water contents are below 10% in order to stay in the pendular state. This value is below the non-retaining water limit that corresponds to the value of the water content above which liquid water leaves the granular material due to gravity. In the dry case ($w = 0\%$), the rupture strength is zero, *i.e.* there is no cohesion and the granular assembly simply falls down under the action of its own weight. The peak force sharply increases with the water content, and seems to tend to a threshold value at high water contents.

These data represent the combined effect of several physical parameters involved in the expression of the capillary force according to equation (3). Let us analyze here, for example, the influence of the surface tension. Locally, the capillary force is directly proportional to the surface tension. As a result, we expect that the global strength of the material should increase with surface tension. This is what we observe in Figure 8 for two extreme cases: the pure water, for which $\sigma = 0.073 \text{ N/m}$, and the case of water in the presence of impurities, for which surface tension is strongly reduced ($\sigma = 0.065 \text{ N/m}$). This influence of surface tension on the strength of particle agglomerates is confirmed by experimental studies on glass beads [9].

The formation of the liquid bridges is a quite complex phenomenon. A fine description of the formation of a liquid bridge requires physical considerations and a ther-

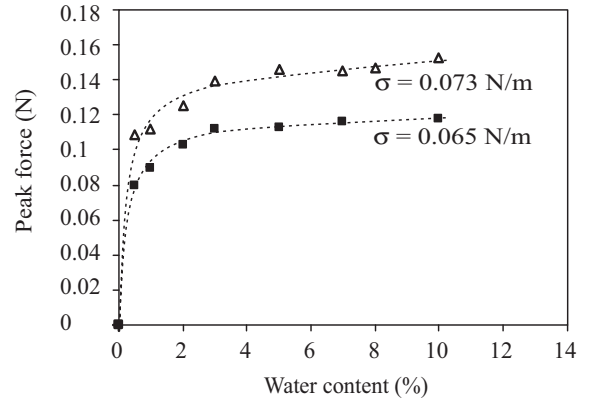


Fig. 8. Evolution of the peak force with water content for two different values of the surface tension. The dashed lines are drawn as a guide to the eyes.

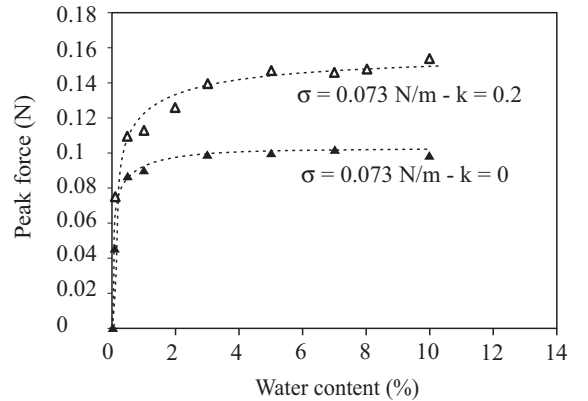


Fig. 9. Evolution of the peak force with water content for two protocols of water bridge formation; see text. The dashed lines are drawn as a guide to the eyes.

modynamic framework [33, 34]. In our simulations, a pragmatic approach, based on experimental observation, has allowed us to propose a simple geometrical criterion for the formation of a liquid bridge. This criterion is based on the inter-particle distance in comparison to the rupture criterion. Two cases can be considered:

- A liquid bridge can form between neighbouring grains which come into contact, that is for inter-particle distance equal to 0.
- A liquid bridge can form between two neighbouring grains as soon as the inter-particle distance is below a length $D_{formation}$ defined as a fraction k of the rupture distance:

$$D_{formation} = k D_{rupture} . \quad (8)$$

The parameter “ k ” allows us to adjust the distance below which a liquid bridge can be formed. For $k = 0$, the bridge can be formed only at the contact between two particles. On the other hand, $k = 1$ corresponds to the formation of a liquid bridge below a distance equal to the rupture distance. In between these two limits for $0 < k < 1$, the bridge formation distance is intermediary between these two limits. In all experiments performed, we realized that

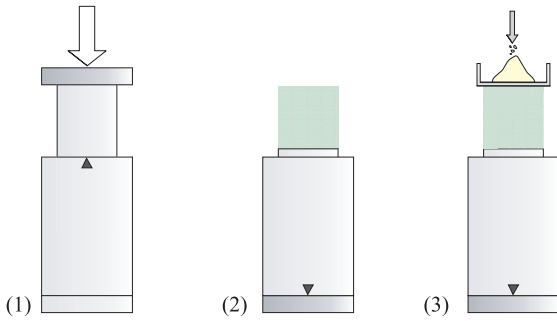


Fig. 10. Preparation of wet granular samples and axial-compression test: (1) the wet glass beads are compacted in a mould, (2) the sample is removed from the mould, (3) the sample is loaded incrementally until the rupture.

the value of k was close to 0 and would scarcely reach 0.2. This led us to consider the two extreme values of 0 and 0.2.

In Figure 9, we see that the peak force is higher in the second case. This observation can be explained by the increased number of liquid bridges. Indeed, at the beginning of the test, the number of liquid bridges for $k = 0.2$ is $\simeq 27\%$ above that for $k = 0$. This observation also underlines the importance of the number of liquid bridges on the mechanical behaviour of wet granular materials, as evoked by Soulié [23] and Richefeu [35]. The effects of structure, on the one hand, and those of the distribution of capillary forces, on the other hand, influence indeed strongly the mechanical behaviour of the granular material as underlined by the recent work by Bika *et al.* [36] and Fournier *et al.* [19].

4 Experimental approach

Experiments of axial compression were carried out on a reference material in view of comparison with numerical simulations. Experimental samples are composed of glass beads with diameters between 0.8 mm and 1.3 mm. The target water content for wet granular materials is obtained by mixing dry beads and the appropriate mass of demineralized water in a watertight box. The water content is controlled afterwards by differential weighting. The preparation of wet granular samples is done in a cylindrical metallic mould (Fig. 10). The wet glass beads are first poured into the mould and compacted by a piston. In a second time, the mould is turned over and the sample is slid out from the mould. The geometrical configuration of these experimental samples is identical to that in numerical simulations (Fig. 11).

Because of the characteristic weakness of capillary forces, the samples are so brittle that, in practice, they cannot be handled or displaced. For this reason, the sample preparation device is also used as support for the sample during the axial-compression test. The sample is loaded by adding dry sand into a plateau mounted on top of the sample (Fig. 10). The total load at the rupture of a sample is the peak force. In contrast to simulations, the



Fig. 11. Sample composed of glass beads prepared for axial-compression test.

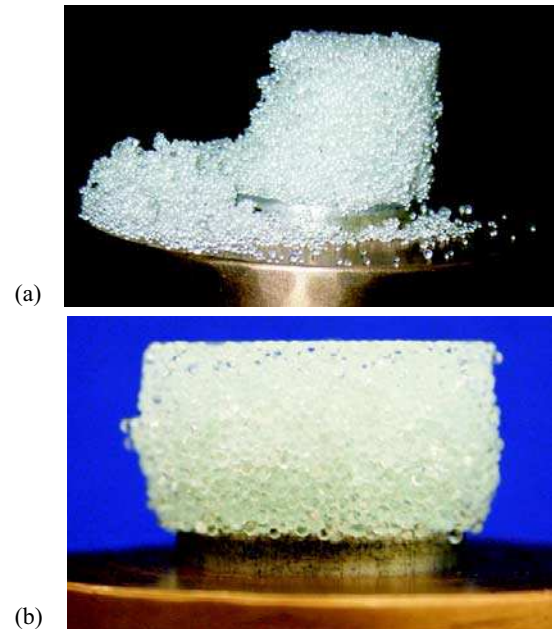


Fig. 12. Features of the samples at the end of the axial-compression test: (a) at low water content $w = 1\%$, (b) at high water content $w = 10\%$.

sample is unstable at failure and the softening behaviour cannot be observed.

The experiments were carried out for several water contents from $w = 1\%$ to $w = 12\%$. The influence of water content on the rupture is illustrated in Figure 12. For low water contents, the failure is sharp and it occurs at low force level; it looks like a brittle rupture. On the contrary, for high water contents, the deformation is progressive until full collapse occurs; the rupture appears to be ductile.

5 Results: comparison experiment-simulation

Plots of the peak force *versus* water content from experiments and numerical simulations are displayed in

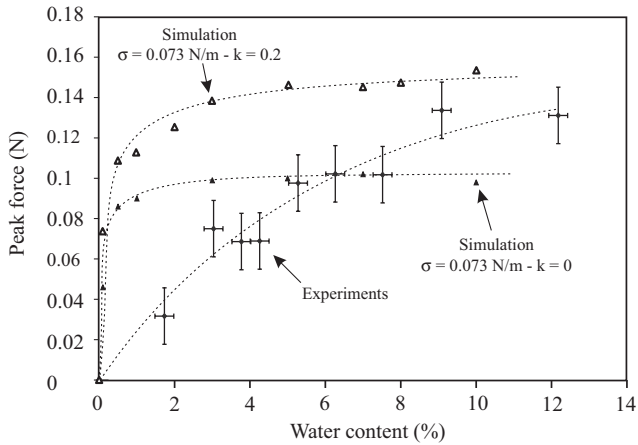


Fig. 13. Evolution of the peak force with water content in experiments and simulations. The dashed lines are drawn as a guide to the eyes.

Figure 13. The points represent the average data over five experiments, in exception to the dry case ($w = 0\%$) for which the experiment is unfeasible. The deviation bars represent the largest variability in the data. This dispersion is due to both the brittleness of the samples and the sample-to-sample fluctuations of the microstructure. Both in experiments and numerical simulations, the peak force increases with water content and the agreement is plausible in spite of discrepancies at low levels of the water content.

The uncertainty associated with the choice of various physical parameters can contribute to generate such discrepancies. The influence of surface tension was already discussed in Section 3. The value of the contact angle can also modify the magnitude of capillary forces. In our numerical simulations, the contact angle is set to zero, corresponding to pure water with the largest surface tension and thus the largest capillary force. The capillary force is reduced with an increase of the contact angle, an effect that might partly underlie the observed discrepancies. The contact angle can also present important hysteretic behaviour leading to a reduction of the capillary force [21]. Regarding the friction coefficient and normal stiffness, the values used in our numerical simulations are now almost classical for DEM simulations with glass beads and water (see, *e.g.*, [13]), and they are in agreement with experimental data. However, some degree of inaccuracy cannot be avoided, and the observed discrepancies might reasonably be attributed to the numerical values of such parameters.

The work by Halsey and Levine in 1998 [2], and more recently by Herminghaus [37], has shown the important effect of surface roughness on the behaviour of wet granular materials. Indeed, three regimes have been discerned for the capillary force between touching grains as a function of the liquid-bridge volume: an “asperity” regime, a “roughness” regime, and a “spherical” regime. Only this last regime is relevant to our study where the volume of the liquid bridges is large enough to circumvent the roughness effects in agreement with the assumption of smooth spher-

ical grains. It is only in this configuration that the force at the contact point between two grains is maximal, the capillary forces corresponding to the “roughness” regime and, all the more, the “asperity” regime being considerably weaker. In numerical simulations, independently of the water content, it was the maximum capillary force at contact that was taken into account, leading to overestimation of cohesion between the grains as compared to experiments where the effects of roughness are present. These roughness effects might also be at the origin of observed differences between experimental and numerical data for low levels of the water content. Moreover, water is also partially “trapped” in the cavities of the rough surface, reducing thus the amount of water effectively mobilized for the formation of liquid bridges. Liquid droplets can also form due to the conjugated effects of the roughness and the wetting angle of the liquid. These droplets can be considered as a sort of water reservoir not directly mobilized for the creation of liquid bridges. The potential effects resulting from these two trapping mechanisms are all the more important as the water content is low. This might thus explain to some extent the low strength experimentally observed at very low levels of water content.

The rules governing the distribution of water inside the granular material also have a strong impact on the results. The way water is really distributed inside granular materials is poorly known. Even if the liquid is homogeneously distributed at a mesoscopic scale, the number of liquid bridges by particle remains a decisive factor [18, 19]. Additional experimental work is necessary to improve our knowledge of the number and size of liquid bridges for various local configurations. In particular, it is necessary to consider a rather broad range of polydispersities, solid fractions and anisotropies of the granular packing as in real granular materials. We now discuss the relevance of our assumptions for water distribution.

One aspect of the problem concerns the number of liquid bridges per grain. Recent experimental data seem to show that the number of liquid bridges is only slightly higher than the number of contacts [18, 19]. In our numerical simulations, the number of liquid bridges per grain is dependent on the parameters k . For $k > 0$, the number of liquid bridges per grain is overestimated in view of the above experimental results, and this might then explain the overestimation of the mechanical strength (Fig. 13). This means that for realistic simulations, the liquid should go only to contact points between grains.

The total volume of water is distributed in the sample using a rule based on the diameters of the partners of a capillary bridge (Eqs. (6) and (7)). One key parameter that governs the mechanical strength of the packing is the number of liquid bridges per unit volume. As shown in Figure 2, the volume of a liquid bridge have a weak influence onto the macroscopic behaviour. Consequently all kinds of homogeneous distribution of water, based on the same value of k (Eq. (8)), lead roughly to identical results. This is confirmed by several tests carried out using different rules [38]. A possible inhomogeneity of water distribution in the experimental sample should strongly

lower the macroscopic cohesion. Indeed, in regions with a deficit of liquid, capillary cohesion is reduced due to a lower number of bonds. On the other hand, in regions with a surplus of liquid, capillary cohesion is not necessarily enhanced, because the volume of liquid has little impact on the capillary force at low inter-particle distances (Sect. 2). In other words, the presence of local aggregates reduces the amount of water available for the formation of otherwise more liquid bridges [19]. Despite our precautions in the process of sample preparation, some degree of inhomogeneity should persist in our samples. This is particularly obvious at low water contents, where very small liquid volume bridges are unstable. For all these reasons, it is plausible to attribute the higher mechanical strength in numerical simulations at lower water contents to the fact that our granular samples are more homogeneous in simulations than in experiments.

It is also important to remark that the number of liquid bridges per unit volume is inversely proportional to the cube of the mean particle diameter. Since the mechanical strength is defined as the peak force per unit area, the mechanical strength for a given volume of water and grains increases in proportion to the inverse of the mean grain size. For the same reason, the mechanical strength declines with the dilation of the packing (Sect. 2).

6 Conclusion

We studied the influence of capillary cohesion on the mechanical strength of wet polydisperse granular materials both by experiments and numerical simulations.

The capillary force between two grains of unequal sizes was described by an explicit expression as a function of the physical and geometrical characteristics of the grains. This expression was used in a three-dimensional DEM algorithm in order to simulate axial compression of polydisperse granular assemblies for several levels of the water contents. As a function of the vertical displacement, the force increases up to a peak (hardening), before declining (softening). We also conducted experiments of axial compression of wet packings of glass beads in nearly the same conditions as in numerical simulations. The experimental and numerical data were in good agreement in terms of the mechanical strength as a function of water content: the peak force increases with water content.

We analyzed the crucial role of the distribution of liquid bridges inside the granular mass. The importance of the density of liquid bridges and the role of their inhomogeneities were discussed. The development of appropriate experimental procedures in order to access detailed local information together with numerical simulations appears as a key point for a better understanding of the mechanical behaviour of wet granular materials.

We gratefully thank J.-Y. Delenne, J.-J. Moreau, F. Radjai and V. Richefeu for interesting discussions.

References

1. D.J. Hornbaker, R. Albert, I. Albert, A.L. Barabási, P. Schiffer, *Nature* **387**, 765 (1997).
2. T.C. Halsey, A.J. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3141 (1998).
3. J.K. Mitchell, *Fundamentals of Soil Behavior*, 2nd ed. (Wiley Inter Science, 1993).
4. S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis, *Powder Technol.* **117**, 3 (2001).
5. A. Nokhodchi, *Pharm. Technol.* **29**, 46 (2005).
6. S.M. Iveson, J.D. Litster, B.J. Ennis, *Powder Technol.* **88**, 15 (1996).
7. P. Pierrat, H.S. Caram, *Powder Technol.* **91**, 83 (1997).
8. T.H. Kim, C. Hwang, *Eng. Geol.* **69**, 233 (2003).
9. X. Rondeau, C. Affolter, L. Komunjer, D. Clause, P. Guigon, *Powder Technol.* **130**, 124 (2003).
10. G. Lian, C. Thornton, M.J. Adams, *Chem. Eng. Sci.* **53**, 3381 (1998).
11. C. Thornton, M.T. Ciomocos, M.J. Adams, *Powder Technol.* **140**, 258 (2004).
12. T. Mikami, H. Kamiya, M. Horio, *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1927 (1998).
13. T. Gröger, U. Tüzün, D.M. Heyes, *Powder Technol.* **133**, 203 (2003).
14. K. Hotta, K. Takeda, K. Iionya, *Powder Technol.* **10**, 231 (1974).
15. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. (Academic Press, Londres, 1992).
16. G. Lian, C. Thornton, M.J. Adams, *J. Colloid Interface Sci.* **161**, 138 (1993).
17. O. Pitois, P. Moucheron, X. Chateau, *J. Colloid Interface Sci.* **231**, 26 (2000).
18. M.M. Kohonen, D. Geromichalos, M. Scheel, C. Schier, S. Herminghaus, *Physica A* **339**, 7 (2004).
19. Z. Fournier, D. Geromichalos, S. Herminghaus, M.M. Kohonen, F. Mugele, M. Scheel, M. Schulz, B. Schulz, C. Schier, R. Seemann *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S477 (2005).
20. R.J. Fairbrother, S.J.R. Simons, *Part. Part. Syst. Charact.* **15**, 16 (1998).
21. X. Pepin, S.J.R. Simons, S. Blanchon, D. Rossetti, G. Couarraze, *Powder Technol.* **117**, 123 (2001).
22. F. Soulié, F. Cherblanc, M.S. El Youssoufi, C. Saix, *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **30**, 213 (2006).
23. F. Soulié, PhD Thesis, Université Montpellier II (2005).
24. C.D. Willett, M.J. Adams, S.A. Johnson, J.P.K. Seville, *Langmuir* **16**, 9396 (2000).
25. J.Y. Delenne, M.S. El Youssoufi, F. Cherblanc, J.C. Béné, *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **28**, 1577 (2004).
26. V. Richefeu, M.S. El Youssoufi, R. Peyroux, C. Bohatier, *Frictional Contact and Cohesion Laws for Casagrande's Shear Test on Granular Materials by 3D DEM - Comparison with Experiments*, in *Powders and Grains*, edited by R. García-Rojo, H.J. Herrmann, S. McNamara (Taylor & Francis Group, London, 2005) pp. 509-512.
27. F. Soulié, M.S. El Youssoufi, F. Cherblanc, C. Saix, *Influence of Water Content on the Mechanical Behavior of Granular Assemblies*, in *Powders and Grains*, edited by R. García-Rojo, H. Herrmann, S. McNamara (Taylor & Francis Group, London, 2005) pp. 599-603.
28. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1987).

29. C. Thornton, K. Yin, M. Adams, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 424 (1996).
30. C. Thornton, S.J. Antony, *Powder Technol.* **109**, 179 (2000).
31. F. Radjai, D.E. Wolf, M. Jean, J.J. Moreau, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 61 (1998).
32. P. Tegzes, R. Albert, M. Paskvan, A.L. Barabási, T. Vicsek, P. Schiffer, *Phys. Rev. E* **60**, 5823 (1999).
33. H. Christenson, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1821 (1994).
34. J. Crassous, E. Charlaix, H. Gayvallet, J.L. Loubet, *Langmuir* **9**, 1995 (1993).
35. V. Richefeu, PhD Thesis, Université Montpellier II (2005).
36. D. Bika, M. Gentzler, J. Michaels, *Powder Technol.* **117**, 98 (2001).
37. S. Herminghaus, *Adv. Phys.* **54**, 221 (2005).
38. V. Richefeu, Tech. rep., Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, UMR CNRS-UM2 5508 (2005).

- [A11] Cherblanc F., Ahmadi A., Quintard M. (2007) Two-domain description of solute transport in heterogeneous porous media : comparison between theoretical predictions and numerical experiments, *Advances in Water Resources*, vol. 30, 1127–1143.

Two-domain description of solute transport in heterogeneous porous media: Comparison between theoretical predictions and numerical experiments

F. Cherblanc ^{a,*}, A. Ahmadi ^b, M. Quintard ^c

^a *LMGC – Cc 048, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex, France*

^b *TREFLE, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex, France*

^c *Institut de Mécanique des Fluides, Allée du Prof. C. Soula, 31400 Toulouse, France*

Received 3 March 2006; received in revised form 10 October 2006; accepted 21 October 2006

Available online 19 December 2006

Abstract

This paper deals with two-equation models describing solute transport in highly heterogeneous porous systems and more particularly dual permeability structures composed of high- and low-permeability regions. A macroscopic two-equation model has been previously proposed in the literature based on the *volume averaging technique* [Ahmadi A, Quintard M, Whitaker S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media V: two-equation model for solute transport with adsorption, *Adv Water Resour* 1998;22:59–86; Cherblanc F, Ahmadi A, Quintard M. Two-medium description of dispersion in heterogeneous porous media: calculation of macroscopic properties. *Water Resour Res* 2003;39(6):1154–73]. Through this theoretical upscaling method, both convection and dispersion mechanisms are taken into account in *both regions*, allowing one to deal with a large range of heterogeneous systems.

In this paper, the numerical tools associated with this model are developed in order to test the theory by comparing macroscopic concentration fields to those obtained by Darcy-scale numerical experiments. The heterogeneous structures considered are made up of low-permeability nodules embedded in a continuous high-permeability region. Several permeability ratios are used, leading to very different macroscopic behaviours. Taking advantage of the Darcy-scale simulations, the role of convection and dispersion in the mass exchange between the two regions is investigated.

Large-scale averaged concentration fields and elution curves are extracted from the Darcy-scale numerical experiments and compared to the theoretical predictions given by the two-equation model. Very good agreement is found between experimental and theoretical results. A permeability ratio around 100 presents a behaviour characteristic of “mobile–mobile” systems emphasizing the relevance of this two-equation description. Eventually, the theory is used to set-up a criterion for the existence of local equilibrium conditions. The potential importance of local-scale dispersion in reducing large-scale dispersion is highlighted. The results also confirm that a non-equilibrium description may be necessary in such systems, even if local-equilibrium behaviour could be observed.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Porous media; Heterogeneous; Solute transport; Dispersion; Mass transfer; Two-equation model; Mobile-mobile; Nodular system

1. Introduction

The large spatial variability of hydraulic conductivity plays a major role in groundwater solute transport. These

heterogeneities over a wide range of length scales usually lead to anomalous dispersion at the field-scale. Since only a limited amount of data is generally available, these heterogeneities in physical characteristics are often described through a geostatistical approach. With such a description, flow and transport reflect the uncertainty associated with the geological model. Within this general stochastic framework, two different approaches are used.

* Corresponding author. Tel.: +33 467 149 639; fax: +33 467 144 555.
E-mail address: chb@lmgc.univ-montp2.fr (F. Cherblanc).

Nomenclature

$A_{\eta\omega}$	area of the boundary between the η and the ω -region contained in the large-scale averaging volume V_∞ , m^2	l_ω	characteristic length associated with the ω -region, m
$\mathbf{b}_{\eta\eta}$	vector fields that maps $\nabla\{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta$ onto \tilde{c}_η , m	L	characteristic length associated with the large scale, m
$\mathbf{b}_{\eta\omega}$	vector fields that maps $\nabla\{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega$ onto \tilde{c}_η , m	l_i	lattice vectors, m
$\mathbf{b}_{\omega\eta}$	vector fields that maps $\nabla\{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta$ onto \tilde{c}_ω , m	$\mathbf{n}_{\eta\omega}$	unit normal vector directed from the η -region towards the ω -region
$\mathbf{b}_{\omega\omega}$	vector fields that maps $\nabla\{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega$ onto \tilde{c}_ω , m	r_η	scalar field that maps $(\{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega - \{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta)$ onto \tilde{c}_η
C^*	large-scale average concentration associated with a one-equation model, mol m^{-3}	r_ω	scalar field that maps $(\{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega - \{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta)$ onto \tilde{c}_ω
$\langle c \rangle_\eta^\beta$	Darcy-scale intrinsic average concentration in the η -region, mol m^{-3}	t	time, s
$\langle c \rangle_\omega^\beta$	Darcy-scale intrinsic average concentration in the ω -region, mol m^{-3}	V_η	volume of the η -region contained in the averaging volume V_∞ , m^3
$\{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta$	large-scale intrinsic average concentration in the η -region, mol m^{-3}	V_ω	volume of the ω -region contained in the averaging volume V_∞ , m^3
$\{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega$	large-scale intrinsic average concentration in the ω -region, mol m^{-3}	V_∞	large-scale averaging volume for the η - ω system, m^3
\tilde{c}_η	spatial deviation concentration in the η -region, mol m^{-3}	$\langle \mathbf{v} \rangle_\eta$	Darcy-scale filtration velocity in the η -region, m s^{-1}
\tilde{c}_ω	spatial deviation concentration in the ω -region, mol m^{-3}	$\{\langle \mathbf{v} \rangle_\eta\}^\eta$	intrinsic regional average velocity in the η -region, m s^{-1}
D^{eff}	Darcy-scale effective diffusivity, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\tilde{\mathbf{v}}_\eta$	spatial deviation for the filtration velocity in the η -region, m s^{-1}
\mathbf{D}^*	Darcy-scale dispersion tensor, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\langle \mathbf{v} \rangle_\omega$	Darcy-scale filtration velocity in the ω -region, m s^{-1}
\mathbf{D}_η^*	Darcy-scale dispersion tensor in the η -region, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\{\langle \mathbf{v} \rangle_\omega\}^\omega$	intrinsic regional average velocity in the ω -region, m s^{-1}
\mathbf{D}_ω^*	Darcy-scale dispersion tensor in the ω -region, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\tilde{\mathbf{v}}_\omega$	spatial deviation for the filtration velocity in the ω -region, m s^{-1}
$\tilde{\mathbf{D}}_\eta$	spatial deviation of the dispersion tensor in the η -region, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\{\langle \mathbf{v} \rangle\}$	superficial average velocity, m s^{-1}
$\tilde{\mathbf{D}}_\omega$	spatial deviation of the dispersion tensor in the ω -region, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	α^*	mass exchange coefficient for the η - ω system, s^{-1}
$\mathbf{D}_{\eta\eta}^{**}$	dominant dispersion tensor for the η -region transport equation, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	α_L	Darcy-scale longitudinal dispersivity, m
$\mathbf{D}_{\eta\omega}^{**}$	coupling dispersion tensor for the η -region transport equation, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	α_T	Darcy-scale transversal dispersivity, m
$\mathbf{D}_{\omega\omega}^{**}$	dominant dispersion tensor for the ω -region transport equation, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	δ_{ij}	Kronecker symbol
$\mathbf{D}_{\omega\eta}^{**}$	coupling dispersion tensor for the ω -region transport equation, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	ε_η	total porosity in the η -region
l	size of the unit cell, m	ε_ω	total porosity in the ω -region
l_η	characteristic length associated with the η -region, m	φ_η	volume fraction of the η -region
		φ_ω	volume fraction of the ω -region
		Θ	non-equilibrium criterion

The first approach entails a stochastic formulation of the flow equations, i.e., physical properties are represented as random variables. The resulting flow quantities are then also random variables, described in terms of expected values and higher statistical moments [3–7]. The second approach is a Monte Carlo methodology that requires the generation of multiple realizations of the heterogeneous formation. The transport problem is then considered from a “deterministic” point of view. In this second approach,

the probability distribution of different quantities is determined through simulations over multiple realizations.

Indeed, using the second method, highly detailed geostatistical realizations are typically generated in order to capture all the scales of heterogeneity. Due to this high level of description, large-scale transport problems are computationally expensive (see an example in [8]). For this reason, some type of coarsening, or upscaling of the geologic model must be performed before it can be used for field-

scale numerical simulations. This upscaling is complicated by the fact that very fine-scale heterogeneities can have a major impact on simulation results, and these must be accurately accounted for in the macroscopic model.

Upscaling procedures are commonly used to coarsen these highly detailed geostatistical realizations to scales more suitable for the flow simulation. Examples of procedures available for the case of single-phase flow can be found in the literature [9–13]. In most cases, it is assumed that the macroscopic model represents the fine-scale heterogeneities contained in a grid block, while the large-scale heterogeneities are taken into account by the spatial discretization of the entire simulation. In the framework of solute transport, a non-ideal behavior, i.e., a non-Fickian response, may be observed at the field-scale [14–16], featuring an early breakthrough and a long tailing that cannot be represented by a classical advection-dispersion equation, i.e., a simple one-equation model. Interpretations of field-scale transport experiments usually reflect a scale-dependent dispersivity [17–21]. These phenomena are partly attributed to solute transfer between different regions with highly contrasted properties [22,23]. Some classes of such highly heterogeneous structures may often be represented by a simplified system constituted of two homogeneous porous media. In this bicontinuum model, the heterogeneous porous medium is represented by a high- and a low-permeable region. Two macroscopic concentrations are defined associated with each region. If solute transport characteristic times are relatively different in the two regions, a significant difference between these two large-scale concentrations is observed. This phenomenon is called *large-scale mass non-equilibrium*, and must be taken into account in large-scale transport models [24]. Two-medium descriptions, or two-equation models, are commonly used to represent these processes. Even with complex systems like natural formations, this approach proved to be useful in many practical situations [25–29]. Usually, convection and dispersion are neglected in the less permeable zone, which is called “immobile” zone. Only the exchange of mass with the more permeable zone, “mobile” zone, is considered. To represent this mass transfer, some mixed models can be generated by coupling an averaged description of the flow in the “mobile” zone with a local-scale detailed description of the Fickian diffusive transport in the “immobile” zone considered, most often and for simplicity reasons, as rectangular, cylindrical or spherical aggregates [30–33]. An alternative is to approximate this mass exchange by a first-order kinetic [22,34–41]. Indeed, it is well-known that this mass exchange is a transient phenomenon and that it may exhibit memory effects. Therefore, limitations of the first-order kinetic models may be unacceptable in some circumstances. To catch most of the characteristic times involved during the exchange of mass in complex heterogeneous structures, multiple-rate mass transfer models [42–44], or fractal developments [45] were proposed.

If the permeability contrast between the different zones is less important, advection may become significant in the less permeable zone, and several works have shown the relevance of taking this effect into account [46–48]. Following this idea, the two-equation models were revisited to take into account convection and dispersion mechanisms in both regions [1,40,49–56]. These models are often called “mobile–mobile” models.

One of the crucial problems encountered when using two-equation models is the determination of the large-scale “effective” properties embedded in the model. For idealized cases, some *a priori* estimates of the mass exchange coefficient have been proposed [35,57,53]. Numerical simulation of local-scale transport can be used to evaluate macroscopic properties [46,48,58]. However, in general, these properties are interpreted from experimental data. With this approach, macroscopic properties of a heterogeneous sample are obtained using a curve-fitting procedure [59–63]. Recently, Ahmadi et al. [1] derived a two-equation model using the *large-scale volume averaging method*. This method provides three closure problems that give an *explicit* link between the different scales, and makes it possible to determine directly the macroscopic properties associated with any heterogeneous double-permeability system. Cherblanc et al. [2] proposed an original numerical procedure to solve these three closure problems. The developed tools were used to discuss the influence of the local-scale characteristics on the large-scale properties, in the case of a nodular system. The theory was tested favorably in Ahmadi et al. [1] in the case of stratified systems. The purpose of this paper is to emphasize the ability of the proposed two-equation model to represent the non-ideal behavior of more general heterogeneous systems.

The scope of the paper is limited to the comparison between theoretical predictions and numerical experiments. For readability of the paper, the basic ideas of the volume averaging technique used to derive the two-equation model are summarized in the next section. The aim of Section 3 is to make a comparison between the theoretical predictions obtained from the present large-scale model and some reference solutions. These reference solutions are built using transport simulations performed at the local-scale or Darcy-scale, i.e., using a fine discretization of the heterogeneities. The numerical procedure used for the large-scale transport simulation is described. Finally, some comparisons are presented and the quality of the two-equation description is discussed. In the last section, the possible existence of non-equilibrium conditions for nodular systems is investigated numerically as a function of the system permeability and dispersivity ratios. Using the large-scale representation given by the two-equation model, the concentration difference between the two regions can be computed from very small to very large times, allowing us to analyze in detail the behavior of the system.

2. Theoretical background

The flow of a tracer is considered in a double-permeability system, as illustrated in Fig. 1. At the local-scale or Darcy-scale, the problem is entirely defined by the following equations [64–66]:

$$\varepsilon_\eta \frac{\partial \langle c \rangle_\eta^\beta}{\partial t} + \langle \mathbf{v} \rangle_\eta \cdot \nabla \langle c \rangle_\eta^\beta = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \langle c \rangle_\eta^\beta) \quad \text{in the } \eta\text{-region} \quad (1)$$

$$B.C.1 \quad \langle c \rangle_\eta^\beta = \langle c \rangle_\omega^\beta \quad \text{at } A_{\eta\omega} \quad (2)$$

$$B.C.2 \quad \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \langle c \rangle_\eta^\beta) = \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \langle c \rangle_\omega^\beta) \quad \text{at } A_{\eta\omega} \quad (3)$$

$$\varepsilon_\omega \frac{\partial \langle c \rangle_\omega^\beta}{\partial t} + \langle \mathbf{v} \rangle_\omega \cdot \nabla \langle c \rangle_\omega^\beta = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \langle c \rangle_\omega^\beta) \quad \text{in the } \omega\text{-region} \quad (4)$$

where $\langle c \rangle_\eta^\beta$ represents the intrinsic averaged concentration in the η -region, while $\langle \mathbf{v} \rangle_\eta$ represents the filtration velocity. The choice of the tracer case implies that velocity fields are obtained independently from the tracer transport problem. The one-phase flow problem received a lot of attention in the literature, and, in particular, the introduction of large-scale regional velocities, which is relevant to our study, are discussed by Quintard and Whitaker [67]. One of the difficulties of the subsequent upscaling is that the dispersion tensors, \mathbf{D}_η^* and \mathbf{D}_ω^* , are position and velocity-dependent.

The complete procedure for upscaling the transport equations that led to the two-equation model are discussed elsewhere [1,24]. Consequently, only the basic ideas are summarized in this paper. The volume averaging operator is defined as

$$\langle \psi \rangle_\alpha = \varphi_\alpha \langle \psi \rangle_\alpha^\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \psi_\alpha dV \quad (5)$$

where φ_α represents the volume fraction of the α -region given by

$$\varphi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\infty} \quad (6)$$

Volume averaged equations are generated by expressing any local-scale quantity associated with the α -region, $\langle \psi \rangle_\alpha$, as the sum of the associated volume averaged large-scale quantity, $\langle \psi \rangle_\alpha^\alpha$, and a fluctuating component, $\tilde{\psi}_\alpha$, [68–70]; i.e., we have

$$\langle \psi \rangle_\alpha = \langle \psi \rangle_\alpha^\alpha + \tilde{\psi}_\alpha \quad (7)$$

On the basis of these definitions and using large-scale averaging theorems, mathematical developments can be performed. The large-scale averaging technique calculates the transport equations and the effective properties at a given scale by an averaging process over the equations corresponding to the lower scale. Several assumptions have to be introduced: separation of scales and the possibility of locally representing the medium by a periodic system. This last assumption means that, at a given point, the system is entirely characterized by a single unit cell as complex as necessary, to keep all the problem features.

Within the framework of the volume averaging theory, the periodic assumption has given reasonable results, even for disordered media [8,71]. Moreover Pickup et al. [72] compared several numerical approaches for the calculation of effective permeability, their overall conclusion was that the most accurate and robust boundary conditions to perform upscaling was periodicity.

The large-scale mass non-equilibrium condition corresponds to processes in which large-scale concentrations are significantly different for the two regions, thus calling for a two-medium representation. Under some length-scale and time-scale constraints, a first-order development in term of the large-scale concentration difference leads to

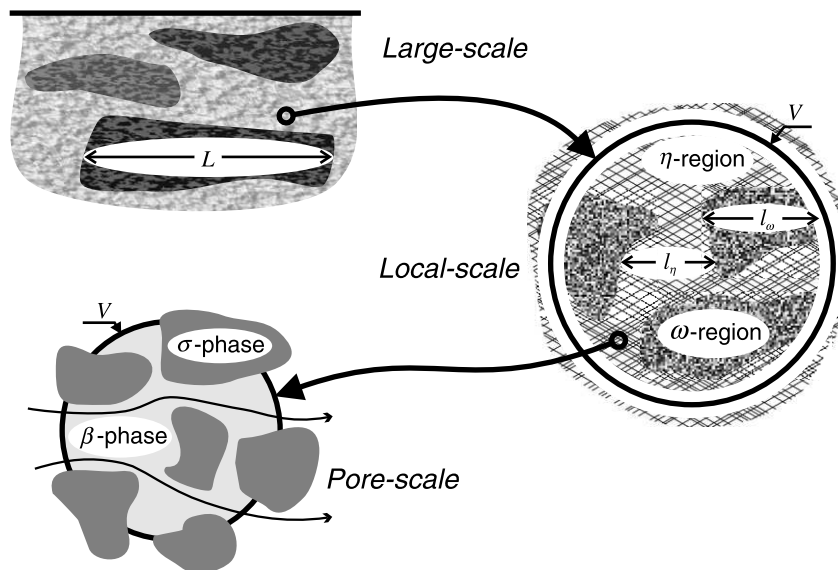


Fig. 1. The three scales of the problem: the pore-scale composed of a solid phase (σ) and a fluid phase (β); the local-scale consists of two embedded homogeneous regions (η and ω); the large-scale that still presents some macroscopic heterogeneities.

the following set of two large-scale equations [1,24]. In the η -region, we have

$$\begin{aligned} \varepsilon_\eta \varphi_\eta \frac{\partial \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta}{\partial t} + \varphi_\eta \{ \langle \mathbf{v} \rangle_\eta \}^\eta \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \\ - \nabla \cdot \left[\mathbf{d}_\eta \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta - \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \right] - \mathbf{u}_{\eta\eta} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \\ - \mathbf{u}_{\eta\omega} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \\ = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{\eta\eta}^{**} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \right] + \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{\eta\omega}^{**} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \right] \\ - \alpha^* \left(\{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta - \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \right) \end{aligned} \quad (8)$$

while the large-scale equation for the ω -region is

$$\begin{aligned} \varepsilon_\omega \varphi_\omega \frac{\partial \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega}{\partial t} + \varphi_\omega \{ \langle \mathbf{v} \rangle_\omega \}^\omega \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \\ - \nabla \cdot \left[\mathbf{d}_\omega \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega - \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \right] - \mathbf{u}_{\omega\omega} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \\ - \mathbf{u}_{\omega\eta} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \\ = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{\omega\omega}^{**} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \right] + \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{\omega\eta}^{**} \cdot \nabla \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \right] \\ - \alpha^* \left(\{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega - \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \right) \end{aligned} \quad (9)$$

All large-scale effective properties appearing in the two-equation model ($\mathbf{D}_{\eta\eta}^{**}, \mathbf{d}_\omega, \alpha^*, \dots$) are given explicitly as functions of the local-scale properties and some closure variables

$$\mathbf{D}_{\eta\eta}^{**} = \varphi_\eta \{ \mathbf{D}_\eta^* \cdot (\mathbf{I} + \nabla \mathbf{b}_{\eta\eta}) - \tilde{\mathbf{v}}_\eta \mathbf{b}_{\eta\eta} \}^\eta \quad (10)$$

$$\mathbf{D}_{\eta\omega}^{**} = \varphi_\eta \{ \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\eta\omega} - \tilde{\mathbf{v}}_\eta \mathbf{b}_{\eta\omega} \}^\eta \quad (11)$$

$$\mathbf{D}_{\omega\omega}^{**} = \varphi_\omega \{ \mathbf{D}_\omega^* \cdot (\mathbf{I} + \nabla \mathbf{b}_{\omega\omega}) - \tilde{\mathbf{v}}_\omega \mathbf{b}_{\omega\omega} \}^\omega \quad (12)$$

$$\mathbf{D}_{\omega\eta}^{**} = \varphi_\omega \{ \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\omega\eta} - \tilde{\mathbf{v}}_\omega \mathbf{b}_{\omega\eta} \}^\omega \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{\eta\eta} = -\mathbf{u}_{\omega\eta} = \mathbf{c}_{\eta\eta} = -\frac{1}{V_\infty} \\ \times \int_{A_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\eta \mathbf{b}_{\eta\eta} - \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\eta\eta} - \mathbf{D}_\eta^*) dA \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{\omega\omega} = -\mathbf{u}_{\eta\omega} = \mathbf{c}_{\omega\omega} = -\frac{1}{V_\infty} \\ \times \int_{A_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\omega\eta} \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\omega \mathbf{b}_{\omega\omega} - \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\omega\omega} - \mathbf{D}_\omega^*) dA \end{aligned} \quad (15)$$

$$\mathbf{d}_\eta = \varphi_\eta \{ \tilde{\mathbf{v}}_\eta r_\eta - \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla r_\eta \}^\eta \quad (16)$$

$$\mathbf{d}_\omega = -\varphi_\omega \{ \tilde{\mathbf{v}}_\omega r_\omega - \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla r_\omega \}^\omega \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \alpha^* = -\frac{1}{V_\infty} \int_{A_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\eta r_\eta - \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla r_\eta) dA \\ + \frac{1}{V_\infty} \int_{A_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\omega\eta} \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\omega r_\omega - \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla r_\omega) dA \end{aligned} \quad (18)$$

The closure variables, $\mathbf{b}_{\eta\eta}, \mathbf{b}_{\omega\omega}, \mathbf{b}_{\eta\omega}, \mathbf{b}_{\omega\eta}, r_\eta, r_\omega$, are the solutions of three closure problems defined over the unit cell [1].

Problem I

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\eta \cdot \mathbf{b}_{\eta\eta}) + \tilde{\mathbf{v}}_\eta = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\eta\eta}) \\ + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{D}}_\eta^* - \varphi_\eta^{-1} \mathbf{c}_{\eta\eta} \end{aligned} \quad (19a)$$

$$B.C.1 \quad \mathbf{b}_{\eta\eta} = \mathbf{b}_{\omega\eta} \quad \text{at } A_{\eta\omega} \quad (19b)$$

$$\begin{aligned} B.C.2 \quad \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\eta\eta} + \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\eta^* \\ = \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\omega\eta} \quad \text{at } A_{\eta\omega} \end{aligned} \quad (19c)$$

$$\nabla \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\omega \cdot \mathbf{b}_{\omega\eta}) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\omega\eta}) + \varphi_\omega^{-1} \mathbf{c}_{\eta\eta} \quad (19d)$$

$$\begin{aligned} \text{Periodicity} \quad \mathbf{b}_{\eta\eta}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_{\eta\eta}(\mathbf{r}), \\ \mathbf{b}_{\omega\eta}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_{\omega\eta}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (19e)$$

$$\text{Average} \quad \{ \mathbf{b}_{\eta\eta} \}^\eta = 0, \quad \{ \mathbf{b}_{\omega\eta} \}^\omega = 0 \quad (19f)$$

Problem II

$$\nabla \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\eta \cdot \mathbf{b}_{\eta\omega}) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\eta\omega}) + \varphi_\eta^{-1} \mathbf{c}_{\omega\omega} \quad (20a)$$

$$B.C.1 \quad \mathbf{b}_{\eta\omega} = \mathbf{b}_{\omega\omega} \quad \text{at } A_{\eta\omega} \quad (20b)$$

$$\begin{aligned} B.C.2 \quad \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\eta\omega} = \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\omega\omega} \\ + \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\omega^* \quad \text{at } A_{\eta\omega} \end{aligned} \quad (20c)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\omega \cdot \mathbf{b}_{\omega\omega}) + \tilde{\mathbf{v}}_\omega = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla \mathbf{b}_{\omega\omega}) \\ + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{D}}_\omega^* - \varphi_\omega^{-1} \mathbf{c}_{\omega\omega} \end{aligned} \quad (20d)$$

$$\begin{aligned} \text{Periodicity} \quad \mathbf{b}_{\eta\omega}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_{\eta\omega}(\mathbf{r}), \\ \mathbf{b}_{\omega\omega}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_{\omega\omega}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (20e)$$

$$\text{Average} \quad \{ \mathbf{b}_{\eta\omega} \}^\eta = 0, \quad \{ \mathbf{b}_{\omega\omega} \}^\omega = 0 \quad (20f)$$

Problem III

$$\nabla \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\eta r_\eta) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla r_\eta) - \varphi_\eta^{-1} \alpha^* \quad (21a)$$

$$B.C.1 \quad r_\eta = r_\omega + 1 \quad \text{at } A_{\eta\omega} \quad (21b)$$

$$B.C.2 \quad \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla r_\eta = \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla r_\omega \quad \text{at } A_{\eta\omega} \quad (21c)$$

$$\nabla \cdot (\langle \mathbf{v} \rangle_\omega r_\omega) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\omega^* \cdot \nabla r_\omega) + \varphi_\omega^{-1} \alpha^* \quad (21d)$$

$$\begin{aligned} \text{Periodicity} \quad r_\eta(\mathbf{r} + l_i) = r_\eta(\mathbf{r}), \\ r_\omega(\mathbf{r} + l_i) = r_\omega(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (21e)$$

$$\text{Average} \quad \{ r_\eta \}^\eta = 0, \quad \{ r_\omega \}^\omega = 0 \quad (21f)$$

These problems must be solved on a unit cell representative of the heterogeneous structure. An original numerical procedure has been proposed by Cherblanc et al. [2] able to deal with any double-region geometry. The main strength of the large-scale averaging method is to give an explicit relationship between the local structure and the large-scale properties. This allows one to study precisely how macroscopic properties depend on the local-scale characteristics. Following this idea, sensitivity analysis and discussions can be found in Cherblanc et al. [2].

In order to use the two-equation model with confidence, we need to be able to predict breakthrough curves or concentration fields for any double-permeability system, as complex as required. Since the exchange of mass is a transient phenomena, first-order theories have limitations [2,41,42]. Indeed, the determination of an ‘‘optimal’’ mass exchange coefficient will depend on the geometry considered and the boundary conditions imposed as well as the criterion used to define this optimum. Nevertheless, the accuracy of such a model may be sufficient for many practical situation when considering the large number of uncertainties. In this framework, it is interesting to evaluate the impact of these limitations on the ability of the two-equation model to approximate the averaged behavior of two-

region systems. Our objective at this point is to compare solutions of the two-equation model with “numerical experiments”, so as to test the theory in the absence of adjustable parameters. The case of stratified systems has been treated in the original paper [1]. For that particular geometry, the large-scale effective properties can be developed analytically. A reasonable agreement was found between large-scale predictions and numerical experiments. In addition, it was found that the asymptotic behavior of the stratified system, which has been described exactly by Marle et al. [73], was also recovered by the proposed theory. The main objective of this paper is to test the theory in the case of more general complex systems.

3. Comparison with numerical experiments

The case of nodules embedded in a continuous matrix (Fig. 2) is presented in this section. Such media are typically double-permeability systems, and can be found in natural formations. Experimental analysis on geological cores have shown sand-shale sequences, where the less permeable zones is materialized by cylindrical inclusions. Permeability ratios between 10^3 and 10^5 are commonly observed [74–76]. Several works have pointed out the relevance of this kind of geometry in geologic structures [46–48,55], which can lead to strongly asymmetric breakthrough curves.

Numerical experiments are carried out to represent as well as possible a one-dimensional tracer experiment on a laboratory column. The heterogeneous sample is composed of twenty nodular unit cells (Fig. 3) aligned along the x -axis. This row pattern is repeated infinitely in the y -direc-

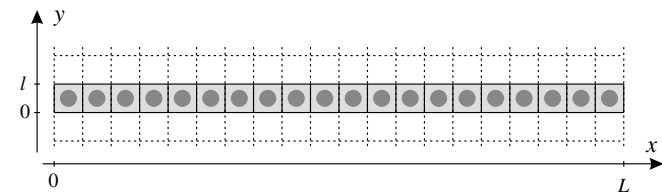


Fig. 2. Periodic nodular system.

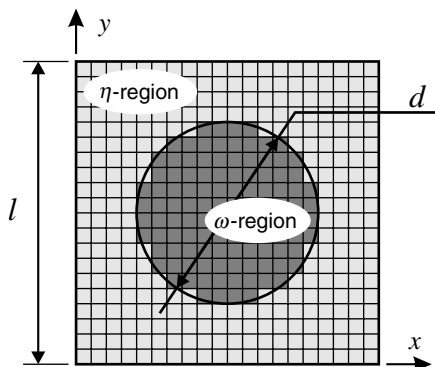


Fig. 3. Two-dimensional nodular unit cell.

tion (Fig. 2). The experiment consists in imposing a constant macroscopic pressure gradient between $x = 0$ and $x = L$, in order to have a steady-state single-phase flow from the left to the right. Then a solute constituent is introduced at the surface $x = 0$. The validation of the proposed theory proceeds in two steps. First, reference solutions are built based on local-scale numerical simulations. Then, after calculation of the “effective properties” on the representative unit cell, the large-scale theoretical predictions are computed, and compared to the numerical experiments.

3.1. Regional velocities

Using the tracer assumption, which supposes that the single-phase flow is not affected by the presence of a solute constituent, the total mass and momentum balance equations can be solved separately from the tracer dispersion equation. Incidentally, the flow field is considered as a known field in the local-scale description of solute transport (Eqs. (1)–(4)). The first step is to compute the velocity field in the unit cell representative of the periodic nodular system (Fig. 3). This can be done easily using a classical finite volume formulation of the Darcy equation [10,77,78], and this is not further presented here.

An averaging process over the unit cell gives the large-scale regional velocities defined as

$$\begin{aligned} \{\langle \mathbf{v} \rangle_\eta\}^\eta &= \frac{1}{V_\eta} \int_{V_\eta} \langle \mathbf{v} \rangle_\eta dV \quad \text{and} \\ \{\langle \mathbf{v} \rangle_\omega\}^\omega &= \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\omega} \langle \mathbf{v} \rangle_\omega dV \end{aligned} \quad (22)$$

Some details about regional velocities can be found in Quintard and Whitaker [79]. Due to the geometrical symmetry of the system and the fact that the main flow is along the x -axis, the y -components of these macroscopic velocities are zero. To simplify the nomenclature, we will use the following notations:

$$\begin{aligned} v_\eta &= (\{\langle \mathbf{v} \rangle_\eta\}^\eta)_x = \|\{\langle \mathbf{v} \rangle_\eta\}^\eta\| \quad \text{and} \\ v_\omega &= (\{\langle \mathbf{v} \rangle_\omega\}^\omega)_x = \|\{\langle \mathbf{v} \rangle_\omega\}^\omega\| \end{aligned} \quad (23)$$

The ratio of these velocities is plotted in Fig. 4 as a function of the permeability ratio for a nodular unit cell. The stratified case is also given for comparison. We observe that for any permeability ratio larger than 10 ($k_\eta/k_\omega \geq 10$) and whatever the nodule size, the velocity ratio can be directly estimated from the permeability ratio by

$$\frac{v_\eta}{v_\omega} \approx 0.5 \frac{k_\eta}{k_\omega} \quad (24)$$

These large-scale velocities, associated with the convective transport in each region, can give valuable indications for the choice of the model, i.e., “mobile–mobile” vs “mobile–immobile” description. We can fairly consider the low permeability region as “immobile” when the velocity ratio is greater than 100. Consequently, in a nodular structure, “mobile–immobile” descriptions are adequate when

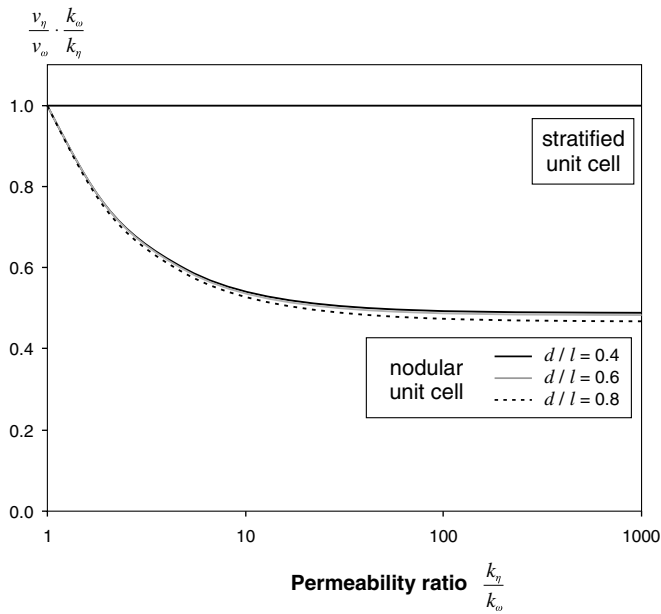


Fig. 4. Velocity ratio as a function of the permeability ratio for stratified and nodular structures.

the permeability ratio is larger than 200. Non-ideal behaviors are also observed when the contrast of permeability takes a lower value. In these situations, classical “mobile-immobile” approaches have often proven to be quite inadequate since convective transport in the low permeability region cannot be neglected. To explore these different situations, three cases are investigated, with permeability ratios k_η/k_ω varying from 10 to 1000.

3.2. Local-scale simulations

The objective of this part is to build some reference solutions based on a fine description of the transport processes through heterogeneities. First, a steady-state single-phase flow from the left to the right is established in the nodular structure (Fig. 2). Then, the surface $x = 0$ is subjected to a sudden change in the local-scale concentration. We choose the following initial and boundary conditions:

$$t = 0, \forall x : \langle c \rangle^\beta = 0 \quad (25)$$

$$x = 0, \forall t : \langle c \rangle^\beta = 1 \quad (26)$$

$$x = L, \forall t : \text{convective flux; } \mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_\eta^* \cdot \nabla \langle c \rangle^\beta) = 0 \quad (27)$$

The Darcy-scale hydrodynamic dispersion tensor is defined according to Bear [64] by the following expression:

Table 1

Local-scale properties of the nodular structure

Unit Cell	l (m)	d (m)	φ_η	L (m)	
	0.1	0.06	0.717	2	
Physical properties	ε_η	ε_ω	D^{eff} (m s ⁻²)	α_L (m)	α_T (m)
	0.4	0.25	10 ⁻⁹	0.002	0.0002

$$\mathbf{D}_{ij}^* = (\alpha_T \|\mathbf{v}\| + D^{\text{eff}}) \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}|} \quad (28)$$

where α_L and α_T are the longitudinal and transverse local-scale dispersivities, v_i is a component of the local-scale velocity \mathbf{v} and D^{eff} is the local-scale effective diffusivity. While this is not a limitation of the theory, the medium is considered isotropic for simplicity.

The local properties considered are summarized in Table 1. As discussed in Section 3.1, three cases are investigated, with permeability ratios (k_η/k_ω) varying from 10 to 1000. The dispersive and diffusive characteristics (α_L , α_T and D^{eff}) are chosen identical in both regions. This choice seems to be very restrictive. There is no physical reason to encounter this situation, but, at the large-scale, numerical analysis has shown that the results are not very sensitive to the contrast of dispersive characteristics. Indeed, through Eq. (28), the contrast of dispersive processes between the two regions will be mainly the consequence of the velocity difference, resulting from the permeability contrast. It must be emphasized at this point that this choice of the same dispersivities for both regions is not a limitation of either the theory or the implemented numerical tools.

The macroscopic pressure gradient is chosen to have the norm of the superficial average velocity equal to

$$v = \|\langle \mathbf{v} \rangle\| = \varphi_\eta v_\eta + \varphi_\omega v_\omega = 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \quad (29)$$

Therefore, the cell Peclet number, as defined in Cherblanc et al. [2], is

$$Pe = \frac{vl}{D^{\text{eff}}} = 1000 \quad (30)$$

Local-scale transport is computed by using the numerical code MT3D [80]. The method of characteristics, free of numerical dispersion, is used for solving the convective transport. An explicit finite-difference scheme is used for the dispersion term. Local-scale simulations are performed using 2000×50 grid blocks, corresponding to one half-row of nodules (Fig. 2). To give a better illustration of the local transport phenomena, the concentration fields are presented on a forty-nodule system by duplicating the simulated row (2000×200 mesh).

For a permeability ratio equal to 100, examples of the local-scale concentration fields obtained from numerical experiments are presented in Fig. 5 at different times. The tracer displacement can be followed from the left to the right. In the matrix (the more permeable zone), convective transport is predominant and responsible for early breakthrough, while slow diffusion occurs in the nodules. The fluctuations of the velocity field inside the more permeable region lead to large-scale dispersion effects and tend to increase the tracer spreading. It must be noticed however that “immobile” zones should not be simply defined by the value of the permeability ratio. Indeed, the regions located between two nodules, where low velocities are observed, behave here as retardation zones. Should the

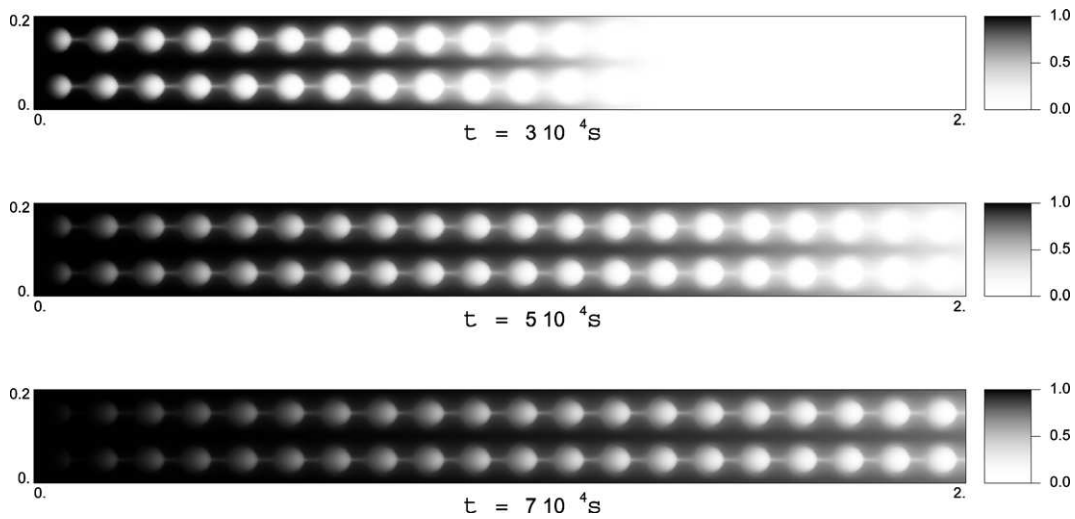


Fig. 5. Concentration fields in the nodular system at different times.

stagnant region in the high-permeability zone be included in the “immobile” zone? So far, we did not explore this idea. The data seems to indicate in our case that the dominant process that leads to non-equilibrium is the mass exchange between the nodules and the continuous region.

To focus on the mass transfer between the nodules and the matrix, some detailed views of the isoconcentrations in the 10th nodules at $t = 4 \times 10^4$ s are plotted in Fig. 6. Three cases are proposed corresponding to different permeability ratios. For low permeability ratio ($k_\eta/k_\omega = 10$), the isoconcentrations clearly reflect the predominance of convective transport crossing over the nodules. We observe some small transversal dispersive effects. On the opposite, with a high permeability ratio ($k_\eta/k_\omega = 1000$), diffusive process is the only significant transport mechanism that takes place within the nodules. In this configuration, mass exchange is fairly approximated by a mixed model based on purely diffusive transport in the inclusions [30–33,81]. Intermediate permeability ratio ($k_\eta/k_\omega = 100$) represent a tricky situation since mass exchange involves both transport mechanisms (convection and dispersion), and neither of them can be neglected. Zinn et al. [56] developed a useful empir-

ical categorization of possible transport regimes for such nodular systems, based on cell Peclet and Damköhler numbers. It confirms that diffusive mass exchange is observed for high permeability ratios, while advective mass transfer is predominant for lower permeability ratios. One interesting feature of the development based on the *volume averaging technique* discussed in this paper is that the closure problem giving the mass exchange coefficient, as well as other effective parameters in the averaged equations, include convective and dispersive transport. In the next section, the calculation of this mass exchange coefficient α^* is presented.

With these computed two-dimensional concentration fields (Fig. 5), large-scale concentrations are built in terms of local volume averages over the unit cell presented in Fig. 3. This leads to the following explicit expressions of the large-scale quantities:

$$\{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta = \frac{1}{V_\eta} \int_{V_\eta} \langle c \rangle^\beta dV; \quad \{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega = \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\omega} \langle c \rangle^\beta dV \quad (31)$$

Here, V_η and V_ω represent the volumes of the η - and ω -region, respectively, contained in the unit cell. Using this

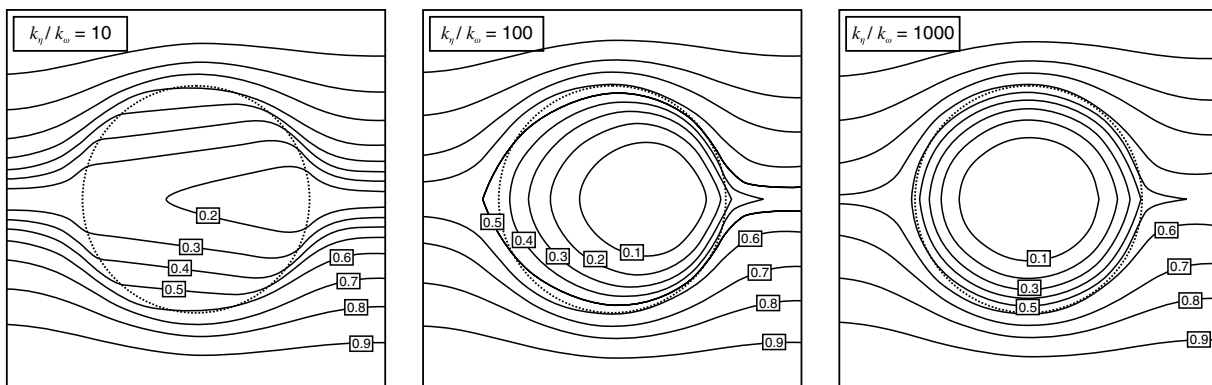


Fig. 6. Isoconcentrations in the 10th nodules at $t = 4 \times 10^4$ s for different permeability ratios.

spatial convolution, the macroscopic transport problem is one-dimensional along the main flow direction (the x -direction in our case). These reference solutions will be called “numerical experiments” in Section 3.5.

3.3. Calculation of large-scale properties

Macroscopic concentration fields are also obtained using the two-equation model (Eqs. (8) and (9)) presented in this work. The first step is to solve the three closure problems (Eqs. (19a)–(21f)) so as to compute the large-scale “effective properties” associated with the nodular unit cell (Fig. 3). Numerical tools have been developed with the ability to deal with a unit cell as complex as necessary. This phase has been extensively described elsewhere [2], and some results are recalled here.

Regarding the case under investigation, all the large-scale effective properties that appear in the two-equation model (Eqs. (8) and (9)) are computed directly from local-scale characteristics. The most important upscaled properties associated with the nodular unit cell described by Fig. 3 and Table 1 are given in Figs. 7 and 8. The large-scale longitudinal dispersion coefficient in the η -region (Fig. 7) and the mass exchange coefficient (Fig. 8) are plotted as functions of the cell Péclet number (Eq. (30)). These coefficients are given for different permeability ratios. Usual behavior is observed for both properties with a diffusive regime at low Peclet number that does not depend on the hydraulic characteristics. For high Peclet number, a linear asymptotic dependence is found ($\propto Pe$).

One must keep in mind that both local-scale transport mechanisms, i.e., convection and dispersion, are taken into account in the theory. It must be emphasized that, so far, theories proposed in the literature have been much more restrictive [22,30,32–35,38–40,53,57,82]. These models cannot be used with complex geometries as they do not take

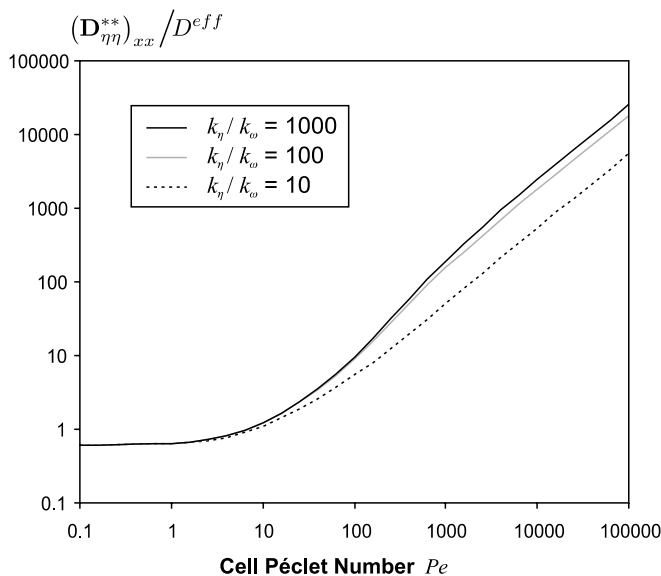


Fig. 7. Large-scale longitudinal dispersion coefficient in the η -region as a function of the cell Péclet number for different permeability ratios.

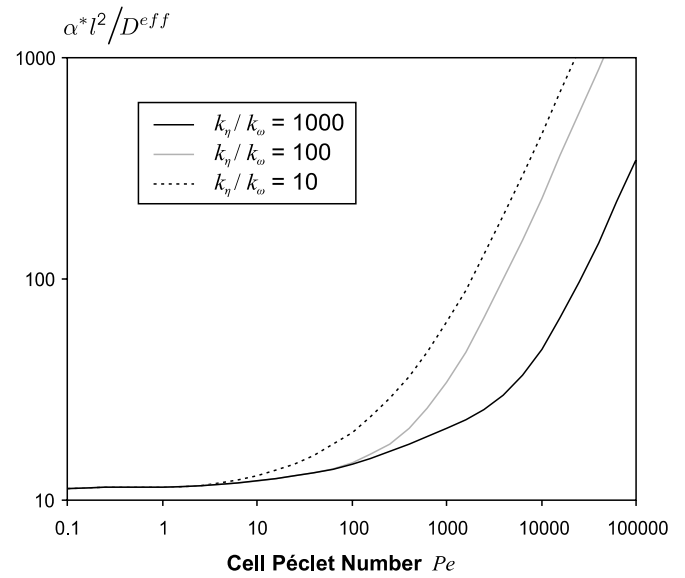


Fig. 8. Large-scale mass transfer coefficient as a function of the cell Péclet number for different permeability ratios.

into account the spatial variations of the local-scale processes (diffusion, dispersion, ...). For instance, explicit expressions of the mass exchange coefficient for the nodular configuration are based on a purely diffusive transport in the nodules [30–33,43], and are given by

$$\alpha^* = 32 \frac{\varphi_\omega D^{\text{eff}}}{d^2} \quad (32)$$

This is a simple estimate fairly justified for highly contrasted systems ($k_\eta/k_\omega = 1000$ in Fig. 6) or low Peclet numbers (Fig. 8). In all the others situations, convective effects clearly play a dominant role. This is explicitly presented in Fig. 8 through the influence of the Peclet number and the permeability ratio, as the mass exchange coefficient α^* depends more on flow characteristics than on diffusive properties. Details about the comparison between the different proposed estimates of the effective properties and those obtained from the *volume averaging technique* are presented in Cherblanc et al. [2]. This explicit link between scales is one of the major interest of the proposed methodology which allows quantitative understanding of complex, coupled effects, especially in the case of “mobile–mobile” systems.

3.4. Numerical simulation of the two-equation model

Once the computation of macroscopic properties is completed, numerical solutions of the large-scale one-dimensional problem are found by using the following procedure. First, the transport operator is split into two equations as shown here for the η -region equation

$$\begin{aligned} \varepsilon_\eta \varphi_\eta \frac{\partial}{\partial t} \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta + [\varphi_\eta v_\eta - u_{\eta\eta} - d_\eta] \frac{\partial}{\partial x} \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \\ + [d_\eta - u_{\eta\omega}] \frac{\partial}{\partial x} \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

$$\varepsilon_\eta \varphi_\eta \frac{\partial}{\partial t} \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta = D_{\eta\eta}^{**} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta + D_{\eta\omega}^{**} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega - \alpha^* (\{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta - \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega) \quad (34)$$

As noted previously, the upscaled system is 1D and homogeneous (large-scale properties are constant all over the domain). Thus, only the x -direction components of the two-equation model (Eqs. (8) and (9)) are considered for simulation. Thereby, the quantities $v_\eta, u_{\eta\eta}, d_\eta, \dots$ correspond to the first component of $\{ \langle \mathbf{v} \rangle_\eta \}^\eta, \mathbf{u}_{\eta\eta}, \mathbf{d}_\eta$. The two different transport mechanisms (identified as macroscopic convection, macroscopic diffusion) are separated in order to solve them sequentially. One advantage of this splitting procedure is to handle each equation with an appropriate numerical scheme and a suitable time discretization. The two convection equations like Eq. (33) for the η -region and its equivalent for the ω -region, are coupled. The system can be written as

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C} + \mathbf{V} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (35)$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta \\ \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega \end{bmatrix} \quad (36)$$

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \frac{\varphi_\eta v_\eta - u_{\eta\eta} - d_\eta}{\varepsilon_\eta \varphi_\eta} & \frac{d_\eta - u_{\eta\omega}}{\varepsilon_\eta \varphi_\eta} \\ \frac{d_\omega - u_{\omega\eta}}{\varepsilon_\omega \varphi_\omega} & \frac{\varphi_\omega v_\omega - u_{\omega\omega} - d_\omega}{\varepsilon_\omega \varphi_\omega} \end{bmatrix} \quad (37)$$

This system can be decoupled by using a diagonalization decomposition of the matrix \mathbf{V}

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \mathbf{\Lambda} \mathbf{R}^{-1} \quad (38)$$

This leads to two classical independent convection equations, each associated with a characteristic propagation velocity ($\mathbf{\Lambda}$) and a characteristic concentration ($\mathbf{R}^{-1} \mathbf{C}$). In general, the characteristic propagation velocities are different from the large-scale flow velocities

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{R}^{-1} \mathbf{C}) + \mathbf{\Lambda} \frac{\partial}{\partial x} (\mathbf{R}^{-1} \mathbf{C}) = \mathbf{0} \quad (39)$$

The resulting convection equations are solved using an explicit second-order TVD scheme [83,84]. The diffusion equations like Eq. (34), are solved using a θ -scheme. The value of θ is $\frac{1}{2}$, which is the value for the Crank–Nicholson method, leading to an unconditionally stable scheme. A CFL condition is required for the resolution of the convection equations. However, the time step can be different while solving diffusion equations. This overall procedure leads to a second-order scheme with negligible numerical dispersion.

We choose the following initial and boundary conditions, which are similar to those imposed at the local-scale (Eqs. (25)–(27))

$$t = 0, \forall x : \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta = \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega = 0 \quad (40)$$

$$x = 0, \forall t : \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta = \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega = 1 \quad (41)$$

$$x = L, \forall t : \text{convective flux; } \frac{\partial}{\partial x} \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta = \frac{\partial}{\partial x} \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega = 0 \quad (42)$$

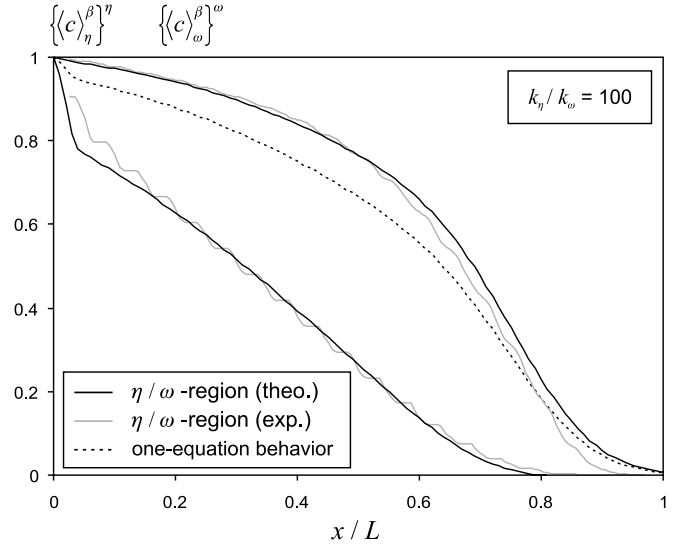


Fig. 9. Comparison between experimental results and theoretical predictions ($t = 4 \times 10^4$ s).

With a low computational cost, large-scale one-dimensional concentration fields are now available, providing theoretical predictions to be compared to the numerical experiments presented in Section 3.2.

3.5. Comparison

In the case of a permeability ratio equal to 100 ($k_\eta/k_\omega = 100$), the large-scale concentration fields obtained for $t = 4 \times 10^4$ s and $t = 6 \times 10^4$ s are plotted in Figs. 9 and 10. The results presented in the next section show that the large-scale mass non-equilibrium is nearly maximum for these times, which means that it is the best situation for testing the two-equation model. One can observe that the theoretical predictions based on Eqs. (8) and (9) are

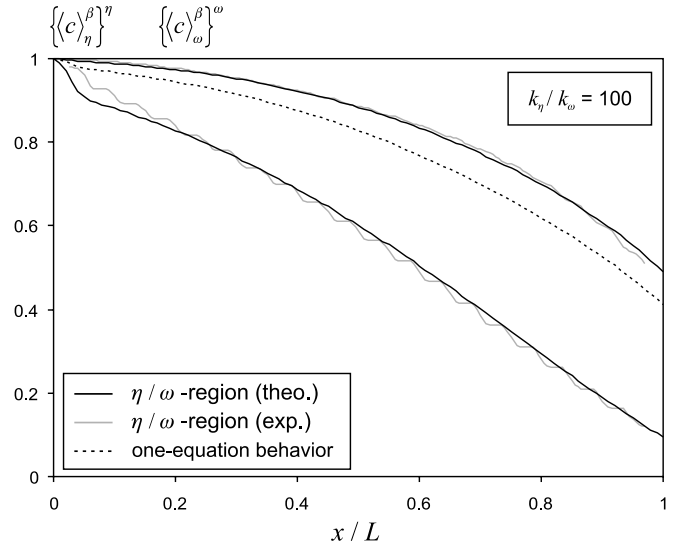


Fig. 10. Comparison between experimental results and theoretical predictions ($t = 6 \times 10^4$ s).

smooth profiles whereas the “experimental” values are subject to fluctuations having a length-scale comparable to the length of a unit cell. This behavior, that results from the volume averaging procedure, has been observed in many situations [85,86], and is discussed by Quintard and Whitaker [87]. Weighting functions can be included in the volume averaging procedure to smooth these results. Despite these fluctuations, the macroscopic experimental behavior can be easily interpreted.

A very good agreement between the numerical experiments and the one-dimensional theoretical predictions is obtained. For systems with a well-connected more permeable region, the existence of preferential flow paths leads to important non-ideal effects. The difference between the transport characteristic times (rapid dominant convection in the matrix – slow diffusion in the nodules) clearly calls for a large-scale non-equilibrium description. In this kind of heterogeneous structures, it is clear that both large-scale transport mechanisms must be taken into account in each region. In general, the assumptions made in “mobile–immobile” models [30,32,35,59,88] may be too drastic.

To be clear about the need of a two-equation model, we also represent the one-equation behavior. The large-scale concentration is calculated using a porosity-weighted average of the concentration in each region [89]

$$C^* = \frac{\varepsilon_\eta \varphi_\eta \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta + \varepsilon_\omega \varphi_\omega \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega}{\varepsilon_\eta \varphi_\eta + \varepsilon_\omega \varphi_\omega} \quad (43)$$

The associated curves are plotted in Figs. 9 and 10. The profile is characteristic of a non-Fickian behavior, and cannot be the solution of a classical advection-dispersion equation. With large-scale mass non-equilibrium effects, a complex one-equation model should be used, such as the formulations proposed in non-local theories [90,91]. A two-domain description allows to increase the degrees of freedom of the model, and can describe most of the large-scale non-equilibrium behavior without adjustable parameters and without a dramatic additional mathematical complexity.

Comparing the outlet concentration curves can also bring some attractive information (Fig. 11). Several definitions of this outlet concentration can be used (surface-, porosity- or velocity-weighted averages, . . .). In this work, elution curves based on a velocity-weighted average are calculated, as it corresponds to the concentration measured at the outlet of a laboratory tracer experiment. From fine-grid simulations (Fig. 5), the experimental elution concentration is computed by

$$C_{\text{exp}} = \frac{\int_{A_e} \mathbf{n}_{A_e} \cdot \langle \mathbf{v} \rangle \langle c \rangle^\beta dA}{\int_{A_e} \mathbf{n}_{A_e} \cdot \langle \mathbf{v} \rangle dA} \quad (44)$$

where A_e is the surface perpendicular to the flow at $x = L$ and \mathbf{n}_{A_e} is the corresponding unit normal vector. For such calculations, local-scale simulations are performed using 30 unit cells to avoid the perturbation induced by the diffusive flux boundary condition imposed on the right side of the

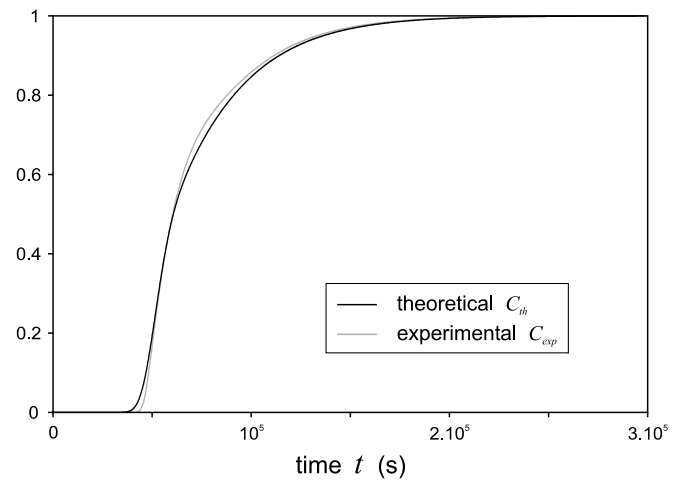


Fig. 11. Comparison between experimental and theoretical elution concentration curves.

system (Eq. (27)). At the large scale, a similar definition is chosen for the theoretical elution concentration

$$C_{th} = \frac{\varphi_\eta v_\eta \{ \langle c \rangle_\eta^\beta \}^\eta + \varphi_\omega v_\omega \{ \langle c \rangle_\omega^\beta \}^\omega}{\varphi_\eta v_\eta + \varphi_\omega v_\omega} \quad (45)$$

where v_η and v_ω correspond to the x -component of $\{ \langle \mathbf{v} \rangle_\eta \}^\eta$ and $\{ \langle \mathbf{v} \rangle_\omega \}^\omega$. One can note that these local- and large-scale definitions are not mathematically equivalent. Indeed, the theoretical definition (Eq. (45)) using large-scale concentrations involves a spatial average process along the x -direction, whereas the experimental expression (Eq. (44)) is localized at the outlet surface ($x = L$). The discrepancies between them have been estimated to be about a few percent [92]. This point can partly explain the small differences between local- and large-scale elutions curves, as plotted in Fig. 11. Moreover, the volume averaging technique usually under-estimates the mass transfer coefficient α^* , at short times [1,41]. This can be noticed in Figs. 9 and 10 where the experimental non-equilibrium between η - and ω -regions is slightly smaller than the theoretical one. A similar observation is done in Fig. 11 where we see that, at early time ($t \approx 5 \times 10^4$ s), the theoretical breakthrough occurs before the experimental one. Consequently, the theoretical plume spreading is a little larger. Additional discussions and comparisons based on elution curves, between the two-equation model and experimental simulations are proposed by Golfier et al. [92].

Changing the permeability ratio leads to different macroscopic behaviors, as illustrated in Figs. 12 and 13. For lower permeability contrast ($k_\eta/k_\omega = 10$ in Fig. 12), the large-scale behavior approaches an equilibrium situation, since the mass exchange is enhanced by a high inter-region convective flux (see Fig. 8). Although, large-scale non-equilibrium effects are less important in this case, macroscopic convective transport *must* be taken into account in both regions, justifying a “mobile–mobile” description. Nevertheless, the elution curve could be accurately represented by a one-equation non-equilibrium description [89]. With

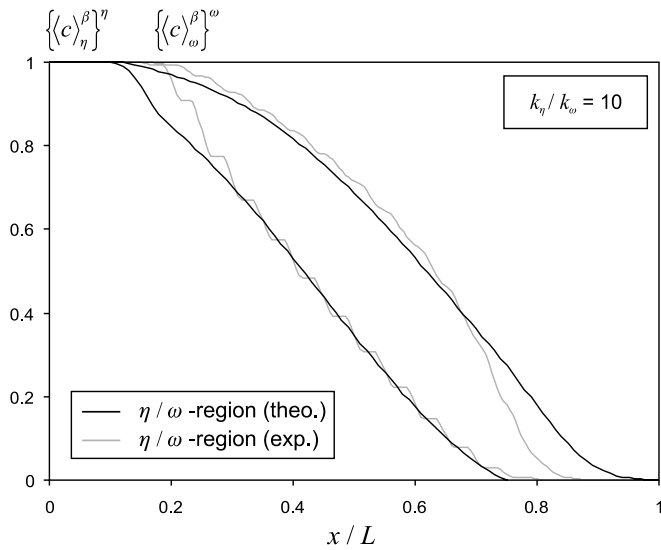


Fig. 12. Comparison between theoretical predictions and experimental results ($t = 4 \times 10^4$ s).

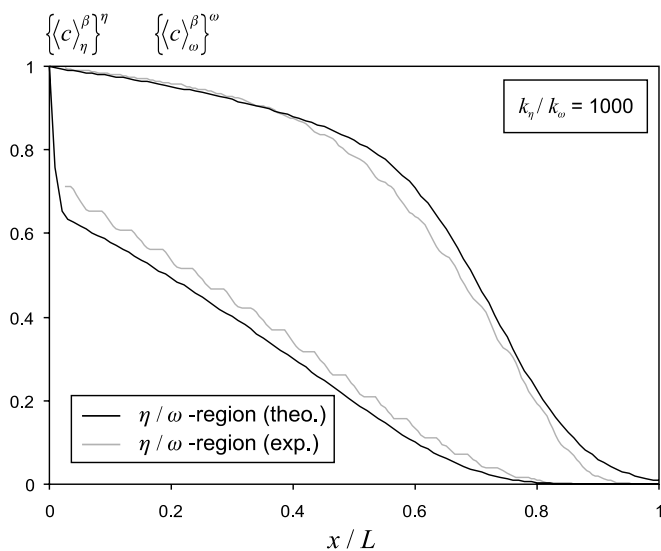


Fig. 13. Comparison between theoretical predictions and experimental results ($t = 4 \times 10^4$ s).

a high permeability contrast ($k_\eta/k_\omega = 1000$ in Fig. 13), the ratio of regional average velocities is around 500 (Fig. 4). Convective transport in the nodules could be neglected, as diffusive processes are predominant. For that class of two-regions systems, non-equilibrium effects are increased, but should be fairly predicted by a “mobile-immobile” representation. In the framework of a first-order kinetic theory to describe the mass exchange between the two regions, the effective mass transfer coefficient, α^* , given by the *volume averaging method* is equal to the harmonic average of the eigenvalues associated with the closure problem [41–43]. Several works have shown that this is the “optimal” value as it assures that the zeroth, first, and second temporal moments of the breakthrough curve are maintained [33,35,43,93]. However, using this “average” value, the

mass transfer is under-estimated at short times and over-estimated at long times. In our case ($k_\eta/k_\omega = 1000$ in Fig. 13), the ratio of the characteristic time for diffusion in the inclusions to the characteristic time for convection in the matrix across the system is about 10, which is not so important, accounting for the good agreement we obtained. If the contrast of transport characteristic times increases, a two-equation description based on a first-order mass exchange term may lead to discrepancies, as presented by Golfier et al. [92], and additional developments are necessary to accurately describe these processes. Finally, intermediate values of the permeability ratio, like the first case presented in this section, lead to more complex large-scale behaviors, as none of the local-scale transport mechanisms, namely convection and dispersion, can be neglected. The two-equation models extended to “mobile/mobile” systems offer a more general framework, while being compatible with their “mobile/immobile” counterparts.

We have shown that some confidence can be put on the proposed model, and in the next part, the two-equation model will be used to focus on the non-equilibrium which takes place in nodular systems.

4. Large-scale mass non-equilibrium condition

Large-scale mass non-equilibrium refers to situations in which the term $(\langle c \rangle_\eta^\beta - \langle c \rangle_\omega^\beta)$ must be kept when developing the large-scale model. This is the case of the two-equation model proposed here. To study the influence of this term, a non-equilibrium criterion is built by integrating the concentration difference over the domain at a given time

$$\Theta(t) = \sqrt{\int_{x=0}^{x=\infty} [C_\eta(t) - C_\omega(t)]^2 dx} \quad (46)$$

$$\text{with } C_\eta = \langle c \rangle_\eta^\beta, \quad C_\omega = \langle c \rangle_\omega^\beta \quad (47)$$

The system under consideration is constituted by 10^6 nodular unit cells. For the time range and mechanisms considered, this is large enough so that the boundary condition on the right side of the system (Eq. (42)) has no influence on the results. Indeed, this case can be considered as a semi-infinite medium. In Section 3, the limitation to twenty unit cells was essentially due to the high computational cost of fine local-scale simulations used to build the reference solutions. This limitation vanishes as the results presented here come from the 1-D simulation of the *macroscopic two-equation model*.

First, for each set of local-scale characteristics, large-scale properties are computed based on numerical resolution of the closure problems and introduced in the two-equation model. In the second step, the two large-scale one-dimensional concentration fields obtained are integrated over the entire domain to determine the non-equilibrium criterion at a given time (Eq. (46)).

Time-evolution of the non-equilibrium criterion Θ , for different permeability ratios and for different dispersivities are presented in Figs. 14 and 15 respectively. Permeability ratios, between 2 and 1000, have been taken greater than 1 because non-equilibrium effects appear mostly in this case. This point has been documented in the heat transfer case (Fig. 32 in [94]) and observed for transport problems [2]. Other local-scale parameters are taken equal to

$$Pe = 1000, \quad \frac{\alpha_L}{\alpha_T} = 10, \quad \frac{d}{l} = 0.6, \quad \varepsilon_\eta = 0.4, \quad \varepsilon_\omega = 0.25 \quad (48)$$

while $\alpha_L/l = 0.1$ in Fig. 14, and $k_\eta/k_\omega = 100$ in Fig. 15. In each case, the Damköhler number is given for indication

$$Da = \frac{\alpha^* l}{\{\langle \mathbf{v} \rangle_\eta\}^\eta} \quad (49)$$

One can see in Fig. 14 that non-equilibrium effects increase with the permeability ratio. When computing the flow field, a large contrast of permeability increases the difference of average velocities in each region. If mass exchange is not important enough to homogenize the concentration between the two regions, a higher contrast of convective transport velocities leads actually to greater non-equilibrium effects. On the contrary, when the contrast of permeability is close to 1, the medium can be considered homogeneous and local equilibrium is observed as expected. The results presented in Fig. 15 show that non-equilibrium decreases with high local-scale dispersivities. In this case, local-scale dispersion mechanism increases the mass exchange between the two zones and tends to homogenize the concentration. For very low dispersivities ($\alpha_L/l = 0.01$), the transport problem is close to the purely convective case and non-equilibrium effects are maximum. Similar conclusions have been put forth by Cherblanc et al.

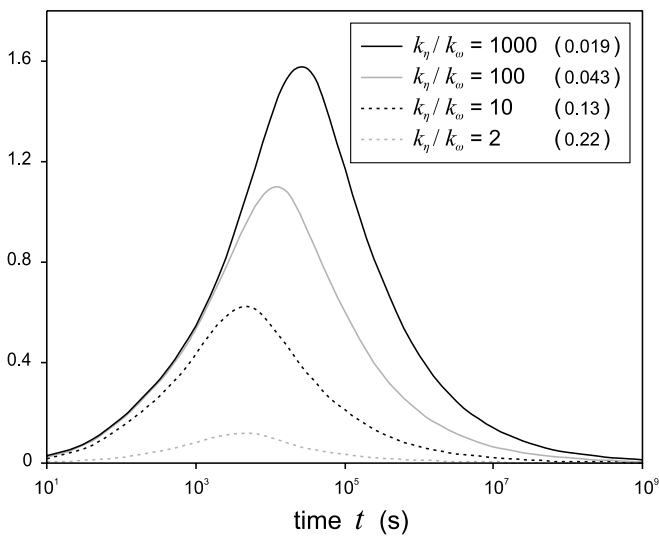


Fig. 14. Evolution of the non-equilibrium criterion as a function of time in a nodular system for different permeability ratios. The Damköhler is given between brackets for indication.

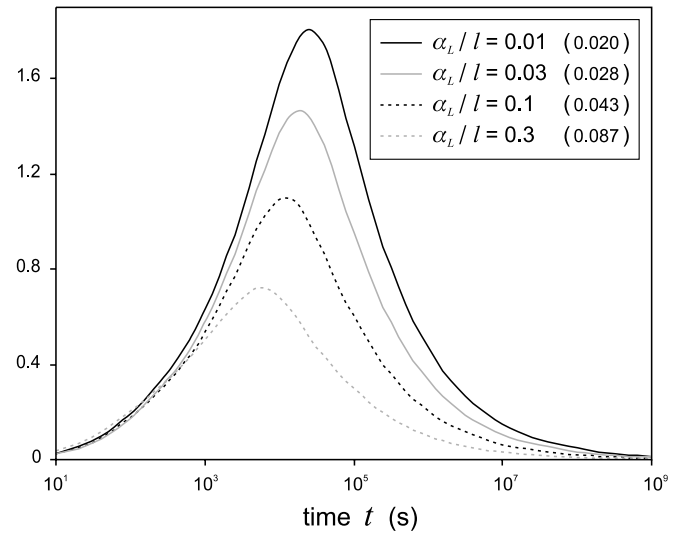


Fig. 15. Evolution of the non-equilibrium criterion as a function of time in a nodular system for different local-scale dispersivities. The Damköhler is given between brackets for indication.

[2], and several works have pointed out the importance of the local-scale dispersion phenomena that can reduce drastically the macro-dispersion [95–97]. For large Peclet numbers, the lower the local-scale dispersion, the greater the non-equilibrium effects and the large-scale dispersion.

For short times, the constraints imposed by the initial boundary condition (Eq. (40)) lead to

$$\Theta(t = 0) = 0 \quad (50)$$

For very long times, non-equilibrium approaches zero

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Theta(t) = 0 \quad (51)$$

Whatever the geometry, large-scale mass equilibrium is always satisfied asymptotically, for this initial boundary value problem. This observation reflects the result that the two-equation model converges asymptotically to a one-equation model [1,89,98]. One must keep in mind that this observation may depend on our definition of the non-equilibrium criterion (Eq. (46)). Consequently, a two-equation model is devoid of interest in the asymptotic zone and the macroscopic behavior can be perfectly represented with a *one-equation model*, as discussed in Quintard et al. [89]. However, the choice of the one-equation model and particularly the method to calculate the large-scale dispersion tensor is the major problem. The equilibrium behavior in the asymptotic zone would prompt us to use an equilibrium model. This kind of conclusion is not correct. As defined by Quintard et al. [89], an equilibrium process arises when the exchange coefficient α^* is great enough, so that *at any time*, the two regional averaged concentrations are equal, i.e., $\{\langle c \rangle_\eta^\beta\}^\eta = \{\langle c \rangle_\omega^\beta\}^\omega$. It has been shown in Quintard et al. [89] that the dispersion tensor in the case of a local equilibrium model (according to the above definition) is given by

$$D_{eq}^{**} = D_{\omega\omega}^{**} + D_{\omega\eta}^{**} + D_{\eta\omega}^{**} + D_{\eta\eta}^{**} \quad (52)$$

It has also been shown that the concentration field obtained with this coefficient does not fit the one obtained from the complete solution of the problem.

The whole transport history must be taken into account when concluding on the validity of the equilibrium assumption. An equilibrium state observed at a given time is not sufficient to characterize an equilibrium process. The non-equilibrium effects, which take place in the pre-asymptotic zone, will considerably increase the global tracer spreading. Within the framework of a one-equation description, the macroscopic longitudinal dispersion coefficient given by a non-equilibrium model is generally greater than the one obtained with an equilibrium representation [2,73,89,99]. Indeed, in this case, the asymptotic dispersion coefficient is given by

$$D_{\infty}^{**} = D_{\eta\eta}^{**} + D_{\omega\omega}^{**} + D_{\eta\omega}^{**} + D_{\omega\eta}^{**} + \frac{1}{\alpha^*} \left(\frac{\varepsilon_{\omega}\varphi_{\omega}v_{\eta} - \varepsilon_{\eta}\varphi_{\eta}v_{\omega}}{\{\varepsilon\}} + u_{\omega\omega} - u_{\eta\eta} \right) \times \left(\frac{\varepsilon_{\omega}\varphi_{\omega}v_{\eta} - \varepsilon_{\eta}\varphi_{\eta}v_{\omega}}{\{\varepsilon\}} + d_{\omega} - d_{\eta} \right) \quad (53)$$

and one sees that it depends on the mass exchange coefficient and on the regional velocities. Therefore, non-equilibrium effects *must* be taken into account when calculating macroscopic dispersion coefficients, especially if an apparent dispersion behavior has been reached asymptotically.

The theoretical model and numerical procedures proposed in this work can be considered as tools for the analysis and choice of the model to be used for an accurate description of the macroscopic transport. Indeed, several models are embedded into a single formulation: two-equation model, one-equation non-equilibrium model, equilibrium model. In addition, the proposed generalized two-equation model accounts for “mobile-immobile” as well as “mobile-mobile” systems.

5. Conclusion

This paper deals with large-scale solute transport in highly heterogeneous systems, where abnormal dispersion is usually observed. This behavior is commonly named “anomalous” or “non-ideal” referring to the fact that it cannot be represented by the classical advection-dispersion equation valid for homogeneous systems. A typical class of heterogeneous media leading to this macroscopic abnormal behavior is related to double-permeability media. To give prominence to these phenomena, a nodular geometry has been chosen as most of the local-scale processes responsible of anomalous dispersion are represented in such systems, i.e., preferential flow paths, retardation zone, limited mass exchange between zones. So as to have some reference solutions, local-scale numerical simulations based on a detailed description of the heterogeneities have been performed. Using a spatial averaging process over a nodular unit cell, large-scale one-dimensional concentration fields have been built, called “exper-

imental”. These simulations have shown that both local-scale transport phenomena, convection and dispersion, may play a significant role and should be taken into account when developing a macroscopic theory.

A two-equation model has been developed using the large-scale volume averaging method as proposed in Ahmadi et al. [1]. The main advantage of the theory is that the local problems that are used to calculate the large-scale properties are given explicitly in terms of the local properties, with little simplifications. They incorporate the effects of advection and dispersion in both regions. While limitations of the theory must be kept in mind, this example has shown that even high non-fickian behaviors can be captured for many systems having the structure of double-media.

The numerical tools associated with this theory are briefly presented, and theoretical predictions have been compared favorably to numerical experiments for the nodular case. This comparison clearly shows that two-domain approaches are essential to catch complex large-scale dispersion phenomena, since the mass non-equilibrium cannot be accurately represented by a one-equation description. In some classes of heterogeneous structures, like the nodular case presented here, discrepancies would have been observed with “mobile-immobile” models at moderate permeability ratios, suggesting that convection and dispersion must be taken into account when upscaling. This confirms some conclusions put forth in Cherblanc et al. [2] arguing that local dispersion process cannot be neglected when calculating the mass exchange between zones. These encouraging results would suggest to extend this approach to random media. Double-permeability system could be seen as simplified but accurate models of general heterogeneous media generated from statistical characteristics. The ability of the closure problems to link the local-scale to the large-scale, could be used in relation with a geostatistical description of heterogeneities.

Finally, the two-equation model has been used in a numerical analysis of the non-equilibrium that takes place in a semi-infinite nodular system. This mass non-equilibrium shows a maximum for intermediate times before going to zero for long times. In the asymptotic region, the two-equation model converges to a one-equation model, which *does not* correspond to the so-called local equilibrium model. As presented in Quintard et al. [89], an asymptotic one-equation model must incorporate the tracer history through the non-equilibrium that takes place before the asymptotic regime. The proposed model can be useful to discuss the validity of the large-scale mass equilibrium assumption, and predict when non-ideal effects appear.

References

- [1] Ahmadi A, Quintard M, Whitaker S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media V: two-equation model for solute transport with adsorption. *Adv Water Resour* 1998;22:59–86.

- [2] Cherblanc F, Ahmadi A, Quintard M. Two-medium description of dispersion in heterogeneous porous media: calculation of macroscopic properties. *Water Resour Res* 2003;39:1154–73.
- [3] Gelhar LW, Axness CL. Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers. *Water Resour Res* 1983;19:161–80.
- [4] Dagan G. Transport in heterogeneous porous formations: spatial moments, ergodicity, and effective dispersion. *Water Resour Res* 1990;26:1281–90.
- [5] Graham WD, McLaughlin DB. A stochastic model of solute transport in groundwater: application to the Borden, Ontario, tracer test. *Water Resour Res* 1991;27:1345–59.
- [6] Fiori A. The relative dispersion and mixing of passive solutes in transport in geologic media. *Transp Porous Media* 2001;42:69–83.
- [7] Zhang D. Stochastic methods for flow in porous media: coping with uncertainties. San Diego, CA: Academic Press; 2002.
- [8] Wood B, Cherblanc F, Quintard M, Whitaker S. Volume averaging for determining the effective dispersion tensor: closure using periodic unit cells and comparisons with ensemble averaging theory. *Water Resour Res* 2003;39:1210–31.
- [9] Matheron G. *Éléments pour une théorie des milieux poreux*, Masson et Cie, 1967.
- [10] Quintard M, Whitaker S. Ecoulement monophasique en milieu poreux: effet des hétérogénéités locales. *J Méc Théor Appl* 1987;6:691–726.
- [11] Dagan G. *Flow and transport in porous formations*. New York: Springer-Verlag; 1989.
- [12] King PR. The use of renormalization for calculating effective permeability. *Transp Porous Media* 1989;4:37–58.
- [13] Renard P, de Marsily G. Calculating equivalent permeability: a review. *Adv Water Resour* 1997;20:253–78.
- [14] Brusseau ML, Rao PSC. Non-equilibrium and dispersion during transport of contaminants in groundwater: field-scale process. *Contaminant transport in groundwater*. Rotterdam: Balkema; 1989. p. 237–44.
- [15] Herr M, Schäfer G, Spitz K. Experimental studies of mass transport in porous media with local heterogeneities. *J Contam Hydrol* 1989;4:127–37.
- [16] Berkowitz B, Scher H. On characterization of anomalous dispersion in porous and fractured media. *Water Resour Res* 1995;31:1461–6.
- [17] Pickens JF, Grisak GE. Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer. *Water Resour Res* 1981;17:1191–211.
- [18] Dagan G. Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers. *Water Resour Res* 1988;24:1491–500.
- [19] Gelhar LW, Welty C, Rehfeldt KR. A critical review of data on field-scale dispersion aquifers. *Water Resour Res* 1992;28:1955–74.
- [20] Logan JD. Solute transport in porous media with scale-dependent dispersion and periodic boundary conditions. *J Hydrol* 1996;184:261–76.
- [21] Harvey CF, Gorelick SM. Rate-limited mass transfer or macrodispersion: which dominates plume evolution at the macrodispersion experiment (made) site? *Water Resour Res* 2000;36:637–50.
- [22] Brusseau ML, Jessup RE, Rao PSC. Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess non-equilibrium. *Water Resour Res* 1989;25:1971–88.
- [23] Fesch C, Simon W, Haderlein S, Reichert P, Schwarzenbach R. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: experiments, process identification and modeling. *J Contam Hydrol* 1998;31:373–407.
- [24] Quintard M, Whitaker S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media IV: large-scale mass equilibrium for solute transport with adsorption. *Adv Water Resour* 1998;22:33–58.
- [25] Goltz MN, Roberts PV. Interpreting organic solute transport data from a field experiment using physical non-equilibrium models. *J Contam Hydrol* 1986;1:77–93.
- [26] Bajracharya K, Barry DA. Nonequilibrium solute transport parameters and their physical significance: numerical and experimental results. *J Contam Hydrol* 1997;24:185–204.
- [27] Larsson M, Jarvis N. Evaluation of a dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. *J Hydrol* 1999;215:153–71.
- [28] Feehley C, Zheng C, Molz F. A dual-domain mass transfer approach for modeling solute transport in heterogeneous aquifers: application to the macrodispersion experiment (MADE) site. *Water Resour Res* 2000;36:2501–15.
- [29] Sánchez-Vila X, Carrera J. On the striking similarity between the moments of breakthrough curves for a heterogeneous medium and a homogeneous medium with a matrix diffusion term. *J Hydrol* 2003;294:164–75.
- [30] Van Genuchten MT, Wierenga PJ. Mass transfer studies in sorbing porous media i. analytical solutions. *Soil Sci Soc Am J* 1976;40:473–80.
- [31] Van Genuchten MT, Tang DH, Guennelon R. Some exact solutions for solute transport through soils containing large cylindrical macropores. *Water Resour Res* 1984;20:335–46.
- [32] Goltz MN, Roberts PV. Three-dimensional solutions for solute transport in an infinite medium with mobile and immobile zones. *Water Resour Res* 1986;22:1139–48.
- [33] Parker JC, Valocchi AJ. Constraints on the validity of equilibrium and first-order kinetic transport models in structured soils. *Water Resour Res* 1986;22:399–407.
- [34] De Smedt F, Wierenga PJ. Mass transfer in porous media with immobile water. *J Hydrol* 1979;41:59–67.
- [35] Rao PSC, Jessup RE, Rolston DE, Davidson JM, Kilcrease DP. Experimental and mathematical description of nonadsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates. *Soil Sci Soc Am J* 1980;44:684–8.
- [36] Rao P, Rolston D, Jessup R, Davidson J. Solute transport in aggregated porous media: theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci Soc Am J* 1980;44:1139–46.
- [37] Rao P, Jessup R, Addiscott T. Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spherical and nonspherical aggregates. *Soil Sci* 1982;133:342–9.
- [38] Gvirtz H, Paldor N, Magaritz M, Bachmat Y. Mass exchange between mobile freshwater and immobile saline water in the unsaturated zone. *Water Resour Res* 1988;24:1638–44.
- [39] Zurmühl T, Durner W. Modeling transient water and solute transport in a biporous soil. *Water Resour Res* 1996;32:819–29.
- [40] Gwo J, Jardine P, Wilson G, Yeh G. Using a multiregion model to study the effects of advective and diffusive mass transfer on local physical non-equilibrium and solute mobility in a structured soil. *Water Resour Res* 1996;32:561–70.
- [41] Landreau P, Noetinger B, Quintard M. Quasi-steady two-equation models for diffusive transport in fractured porous media: large-scale properties for densely fractured systems. *Adv Water Resour* 2001;24:863–76.
- [42] Haggerty R, Gorelick S. Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity. *Water Resour Res* 1995;31:2383–400.
- [43] Haggerty R, McKenna S, Meigs L. On late-time behavior of tracer test breakthrough curves. *Water Resour Res* 2000;36:3467–79.
- [44] Dentz M, Berkowitz B. Transport behavior of a passive solute in continuous time random walks and multirate mass transfer. *Water Resour Res* 2003;39:1111. doi:10.1029/2001WR001163.
- [45] Schumer R, Benson DA, Meerschaert MM, Baeumer B. Fractal mobile/immobile solute transport. *Water Resour Res* 2003;39:1296. doi:10.1029/2003WR002141.
- [46] Guswa A, Freyberg D. Slow advection and diffusion through low permeability inclusions. *J Contam Hydrol* 2000;46:205–32.
- [47] Dagan G, Lesoff S. Solute transport in heterogeneous formations of bimodal conductivity distribution. I theory. *Water Resour Res* 2001;37:465–72.

- [48] Lesoff S, Dagan G. Solute transport in heterogeneous formations of bimodal conductivity distribution. 2 applications. *Water Resour Res* 2001;37:473–80.
- [49] Skopp J, Gardner WR, Tyler EJ. Solute movement in structured soils: two-region model with small interaction. *Soil Sci Soc Am J* 1981;45:837–42.
- [50] Dykhuizen RC. A new coupling term for dual-porosity models. *Water Resour Res* 1990;26:351–6.
- [51] Gerke HH, Van Genuchten MT. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour Res* 1993;29:305–19.
- [52] Gerke HH, Van Genuchten MT. Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media. *Adv Water Resour* 1996;19:343–57.
- [53] Gwo J-P, O'Brien R, Jardine PM. Mass transfer in structured porous media: embedding mesoscale structure and microscale hydrodynamics in a two-region model. *J Hydrol* 1998;208:204–22.
- [54] Vogel T, Gerke H, Zhang R, Genuchten MV. Modeling flow and transport in a two-dimensional dual-permeability system with spatially variable hydraulic properties. *J Hydrol* 2000;238:78–89.
- [55] Zinn B, Harvey C. When good statistical models of aquifer heterogeneity go bad: a comparison of flow, dispersion, and mass transfer in connected and multivariate gaussian hydraulic conductivity fields. *Water Resour Res* 2003;39:1051. doi:10.1029/2001WR001146.
- [56] Zinn B, Meigs L, Harvey C, Haggerty R, Peplinski W, Schwerin CV, et al. Experimental visualisation of solute transport and mass transfer processes in two-dimensional conductivity fields with connected regions of high conductivity. *Environ Sci Technol* 2004;38:3916–26.
- [57] Van Genuchten MT, Dalton FN. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. *Geoderma* 1986;38:165–83.
- [58] Schwarze H, Jaekel U, Vereecken H. Estimation of macrodispersion by different approximation methods for flow and transport in randomly heterogeneous media. *Transp Porous Media* 2001;43:265–87.
- [59] Gaudet JP, Jégat H, Vachaud G, Wierenga PJ. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci Soc Am J* 1977;41:665–71.
- [60] Grisak GE, Pickens JF. Solute transport through fractured media I. The effect of matrix diffusion. *Water Resour Res* 1980;16:719–30.
- [61] Goltz MN, Roberts PV. Simulations of physical nonequilibrium solute transport models: application to a large-scale field experiment. *J Contam Hydrol* 1988;3:37–63.
- [62] Maraga M. Prediction of mass-transfer coefficient for solute transport in porous media. *J Contam Hydrol* 2001;50:1–19.
- [63] Johnson G, Gupta K, Putz D, Huc Q, Brusseau M. The effect of local-scale physical heterogeneity and nonlinear, rate-limited sorption/desorption on contaminant transport in porous media. *J Contam Hydrol* 2003;64:35–58.
- [64] Bear J. On the tensor form of dispersion in porous media. *J Geophys Res* 1961;66:1185–97.
- [65] Combarous MA, Fried JJ. Dispersion in porous media. *Adv Hydrosci* 1971;7:169–282.
- [66] Passioura JB. Hydrodynamic dispersion in aggregated media. *Soil Sci* 1971;111:339–44.
- [67] Quintard M, Whitaker S. Transport in ordered and disordered porous media III: closure and comparison between theory and experiment. *Transp Porous Media* 1994;15:31–49.
- [68] Gray WG. A derivation of the equations for multi-phase transport. *Chem Eng Sci* 1975;30:229–33.
- [69] Quintard M, Whitaker S. Two-phase flow in heterogeneous porous media: the method of large-scale averaging. *Transp Porous Media* 1988;3:357–413.
- [70] Quintard M, Whitaker S. Transport in ordered and disordered porous media: volume-averaged equations, closure problems, and comparison with experiment. *Chem Eng Sci* 1993;48:2537–64.
- [71] Ahmadi A, Quintard M. Large-scale properties for two-phase flow in random porous media. *J Hydrol* 1996;183:69–99.
- [72] Pickup G, Ringrose P, Jensen J, Sorbie K. Permeability tensors for sedimentary structures. *Math Geol* 1994;26:227–50.
- [73] Marle CM, Simandoux P, Pacsirszy J, Gaulier C. Etude du déplacement de fluides miscibles en milieu poreux stratifié. *Rev l'Institut Fran Pétrole* 1967;22:272–94.
- [74] Kramers JW, Bachu S, Cuthiell DL, Prentice ME, Yuan LP. A multidisciplinary approach to reservoir characterization: the Provost Upper Mannville B Pool. *J Canad Petrol Technol* 1989;28:48–57.
- [75] Bachu S, Cuthiell D. Effects of core-scale heterogeneity on steady state and transient fluid flow in porous media: numerical analysis. *Water Resour Res* 1990;26:863–74.
- [76] Desbarats AJ. Macrodispersion in sand-shale sequences. *Water Resour Res* 1990;26:153–63.
- [77] Aziz K, Settari A. *Petroleum reservoir simulation*. London: Applied Science Publishers; 1979.
- [78] Fabrie P, Quintard M, Whitaker S. Calculation of porous media effective properties: computational problems and required unit cell features. *Mathematical modeling of flow through porous media*. London: World Scientific Publishing Co; 1995. p. 166–82.
- [79] Quintard M, Whitaker S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media III: large-scale mechanical equilibrium and the regional form of Darcy's law. *Adv Water Resour* 1998;21:617–29.
- [80] Zheng C. *MT3D: A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems*. S.S. Papadopoulos and Associates, Inc.; 1994.
- [81] De Smedt F, Wierenga PJ. A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water. *Water Resour Res* 1979;15:1137–41.
- [82] Gerke HH, Van Genuchten MT. Evaluation of a first-order water transfer term for variably saturated dual-porosity flow models. *Water Resour Res* 1993;29:1225–38.
- [83] Tackacs LL. A two-step scheme for the advection equation with minimized dissipation and dispersion errors. *Mon Weather Rev* 1985;113:1050–65.
- [84] Bruneau C, Fabrie P, Rasetarina P. An accurate finite difference scheme for solving convection-dominated diffusion equations. *Int J Numer Methods Fluids* 1997;24:169–83.
- [85] Prat M. On the boundary conditions at the macroscopic level. *Transp Porous Media* 1989;4:259–80.
- [86] Prat M. Some refinements concerning the boundary conditions at the macroscopic level. *Transp Porous Media* 1992;7:147–61.
- [87] Quintard M, Whitaker S. Transport in ordered and disordered porous media I: the cellular average and the use of weighting functions. *Transp Porous Media* 1994;14:163–77.
- [88] Brusseau ML, Gerstl Z, Augustijn D, Rao PSC. Simulating solute transport in an aggregated soil with the dual-porosity model: measured and optimized parameter values. *J Hydrol* 1994;163:187–93.
- [89] Quintard M, Cherblanc F, Whitaker S. Dispersion in heterogeneous porous media: one-equation non-equilibrium model. *Transp Porous Media* 2001;44:181–203.
- [90] Koch DL, Brady JF. A non-local description of advection–diffusion with application to dispersion in porous media. *J Fluid Mech* 1987;180:387–403.
- [91] Cushman JH, Ginn TR. Nonlocal dispersion in media with continuously evolving scales of heterogeneity. *Transp Porous Media* 1993;13:123–38.
- [92] Golfier F, Quintard M, Cherblanc F, Harvey C, Zinn B, Wood B, et al. Solute transport in highly heterogeneous porous media. *Adv Water Resour*, submitted for publication.
- [93] Harvey C, Gorelick S. Temporal moment-generating equations: modeling transport and mass transfer in heterogeneous aquifers. *Water Resour Res* 1995;31:1895–911.

- [94] Quintard M, Whitaker S. One- and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. *Advances in heat transfer*. New York: Academic Press; 1993. p. 369–464.
- [95] Andricevic R. Effects of local dispersion and sampling volume on the evolution of concentration fluctuations in aquifers. *Water Resour Res* 1998;34:1115–29.
- [96] Fiori A. On the influence of pore-scale dispersion in nonergodic transport in heterogeneous formations. *Transp Porous Media* 1998;30:57–73.
- [97] Fiori A. On the influence of local dispersion in solute transport through formations with evolving scales of heterogeneity. *Water Resour Res* 2001;37:235–42.
- [98] Zanutti F, Carbonell RG. Development of transport equations for multiphase systems I: general development for two-phase systems. *Chem Eng Sci* 1984;39:263–78.
- [99] Lake LW, Hirasaki GJ. Taylor's dispersion in stratified porous media. *SPE J* 1981:459–68.

- [A13] Lozano A.L., Cherblanc F., Cousin B., Bénet J.-C. (2008) Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils, *European Journal of Soil Sciences*, vol. 59, 939–949.

Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils

A.-L. LOZANO, F. CHERBLANC, B. COUSIN & J.-C. BÉNET

Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, Université Montpellier 2 - Cc 048, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

Summary

When dealing with porous media, the liquid-gas phase-change is generally considered instantaneous, while a retardation time is observed in the case of hygroscopic soils. So far, little research has been done to characterize the non-equilibrium behaviour of water phase change. Therefore, we propose a macroscopic model of the liquid-gas phase-change rate in porous media, based on the difference of chemical potentials between the liquid and its vapour, which is taken as the driving force. It introduces a phenomenological coefficient that must be determined experimentally. An original experiment able to create a macroscopic non-equilibrium between the liquid and its vapour is described. Analysing the return to equilibrium leads to the determination of the phenomenological phase-change coefficient. Depending on the range of partial vapour pressure, two different behaviours are observed: a linear domain close to equilibrium and a non-linear one far from equilibrium. The results emphasize the relation between water retention properties in hygroscopic porous media and these phase-change characteristics.

Introduction

At the scale of the liquid-gas interface, the phase-change phenomenon is generally represented by the Knudsen relation (Alty & McKay, 1935; Knudsen, 1950; Maa, 1967; Fang & Ward, 1999). This relation, developed from the kinetic theory for ideal gases, defines the maximum theoretical evaporation rate through a unit surface under vacuum conditions (Knudsen, 1950; Knacke & Stranski, 1956; Eames, 1997). Many experimental investigations (Alty & McKay, 1935; Maa, 1967) have pointed out that this theoretical relation overpredicts the observed evaporation rate. Therefore, a correcting coefficient, ε , has been introduced. It is defined as the experimental rate of evaporation divided by the theoretical maximum rate, under the same conditions (Knudsen, 1950; Knacke & Stranski, 1956; Eames, 1997). When a liquid is evaporating into a pressure lower than its own vapour pressure, an additional pressure term is introduced to take into account the actual vapour pressure in the atmosphere surrounding the liquid. This is the so-called Hertz-Knudsen equation:

$$J_{\text{inter}} = \varepsilon (P_{\text{vs}} - P_{\text{v}}) \left(\frac{M_{\text{e}}}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

where J_{inter} is the interfacial mass flux ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$), P_{v} is the vapour pressure in the gas phase (Pa), P_{vs} is the corresponding

saturation vapour pressure (Pa) and T is the temperature of the liquid surface (K). Various theoretical and experimental research has focused on the evaluation of the evaporation coefficient ε . Empirically derived values for the evaporation coefficient of water have ranged from 0.001 to 1 and it is, therefore, understandable that this coefficient has been the subject of much speculation over the last 60 years, as extensively reviewed by Eames (1997).

When dealing with natural porous media (soil, food products, wood, ...), this relation is affected by various aspects like the local curvature of the gas-liquid interface, which can considerably reduce the phase-change rate (Zhang & Whang, 2002). Moreover, the hygroscopic nature of such materials manifests itself at a microscopic scale through water adsorption on solid particles. This means that the water cannot be considered to be in a “free” state and the evaporation process requires greater energy exchange.

To be fairly usable in practical applications, a phase-change relation has to be developed at the macroscopic scale. Indeed, the microstructural complexity observed in such materials makes it unrealistic to develop modelling of those phenomena at the pore scale. To perform such upscaling, different mathematical techniques are available, like *homogenization* (Auriault & Lewandowska, 1997; Bouddour *et al.*, 1998), *volume averaging* (Quintard & Whitaker, 1994) or *lattice gas models* (Békri *et al.*, 2001). These approaches assume, on the one hand, the existence of a Representative Elementary Volume (REV) sufficiently large to incorporate all the microscopic complexity,

Correspondence: F. Cherblanc. E-mail: chb@lmgc.univ-montp2.fr

Received 18 April 2007; revised version accepted 17 March 2008

and on the other hand, complete knowledge of all phenomena occurring at the microscopic scale. When applied to the case of the phase-change phenomenon, the development of an accurate microscopic formulation seems to be a tremendous task, since the influence of adsorptive forces or interfacial curvatures has not been clearly established. Thus, in the upscaling framework, previous theoretical work generally assumes a simple micro-structure (Whitaker, 1977; Moyne & Perre, 1991), as done with pore-network models (Le Bray & Prat, 1999; Chen *et al.*, 2005), with a narrow pore-size distribution. In such descriptions, hygroscopic effects cannot be taken into account, since the solid phase is generally considered inert with respect to the liquid phase. At the interface scale, instantaneous phase-change is often assumed by relying on the *local equilibrium assumption*.

To take into account all the microscopic features, we propose to investigate the gas-liquid phase-change in a soil at the macroscopic scale by means of a phenomenological approach. At this scale, the porous medium is homogenized so that the different phases and constituents are represented by various continua that can interact through exchange terms. Considering the mass balance equations of the liquid and its vapour, they are linked by a mass exchange term, J ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$), which is associated with the gas-liquid phase-change (Bénet & Jouanna, 1982; Ruiz & Bénet, 2001):

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} = -(\rho_l v_l^k)_{,k} - J, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = -(\rho_v v_v^k)_{,k} + J, \quad (3)$$

where ρ_l and ρ_v (kg m^{-3}) are, respectively, the apparent density of water and its vapour, and v_l^k and v_v^k (m s^{-1}) are, respectively, the intrinsic velocity of water and its vapour. The phase-change rate J is thus a volumetric scalar flux, representing the mass of water transforming from a liquid state to a vapour state by unit volume and unit time.

One of the major interests of such development is to improve the transport modelling of pollutants, like Volatile Organic Compounds (VOCs), migrating into the vadose zone of soils. Regarding the aqueous-gaseous mass transfer modelling of NAPL, a huge literature is available. Many experimental analyses have led to the development of first-order correlations as functions of soil and flow characteristics (Armstrong *et al.*, 1994; Szatkowski *et al.*, 1995; Wilkins *et al.*, 1995; Chao *et al.*, 1998). These correlations have been introduced in various multiphase transport models to simulate pollution remediation techniques based on air injection or extraction (Mulligan & Yong, 2004; Maier & Grathwohl, 2005; Serrano *et al.*, 2006; Rahbeh & Mohtar, 2007). However, in these investigations, the rate-limited behaviour results from microscopic convective processes in the gas-phase, i.e., the mass transfer depends on the gas flow rate. Thus, none of these models can account for a rate-limited phase-change when both the liquid- and gas-

phase are immobile, since they degenerate in this situation. On the other hand, the natural liquid-gas phase-change without any external driving forces (gas pressure gradient, forced convection, ...) has been generally considered instantaneous when compared to the relaxation time of the other transport phenomena (convection, diffusion, ...). This is fairly the case in capillary porous media where hygroscopic effects are negligible. Nevertheless, under certain conditions in an isolated non-saturated soil, a volatilization retardation time has been observed (Bénet & Jouanna, 1982; Armstrong *et al.*, 1994). Previous experimental investigations have dealt with the phase-change of water and heptane in a clayey silty sand (Bénet & Jouanna, 1982; Ruiz & Bénet, 2001; Chammari *et al.*, 2003) and they have underlined the influence of the liquid content and temperature. Obviously, high temperature enhances the phase-change and heptane is much more volatile than water. Most of all, it has been clearly brought out that the phase-change rate in a hygroscopic soil is *not* infinite.

However, these previous researches focused on situations close to the equilibrium where classical linear Thermodynamics of Irreversible Processes (TIP) apply, i.e., phenomena can be linearized. The objective of this study is twofold, first, to investigate gas-liquid phase-change far from the equilibrium conditions, i.e., beyond the linear domain, second, to analyse the influence of the hygroscopic characteristics of soil on the phase-change phenomenon.

For the readability of this paper, the basic ideas used to develop the phenomenological relation of phase-change are summarized in the next section. Then, the experimental device and materials are fully described. The numerical data processing is detailed in the following section, where the experimental results are also presented. Finally, these results are discussed with respect to the linear and the non-linear domains.

Macroscopic relation of phase-change

A natural soil can be idealized by a triphasic medium constituted of an undeformable solid skeleton made of grains, a liquid phase which is pure water in this study, and the gas phase containing a mixture of dry air and water vapour. Assuming a rigid structure is a strong hypothesis since evaporation and dehydration processes in non-consolidated soils generally lead to global shrinkage. This also affects the water thermodynamic state, as shown by Braudeau & Mohtar (2004). However, we focus our attention on the hygroscopic domain where these effects are negligible. Moreover, the quantity of water evaporated during the experiments presented in the next section is small enough to fairly consider a constant water content, meaning that the phenomena can be decoupled.

Using a phenomenological approach, this heterogeneous system is homogenized by considering three continua that interact. At this macroscopic scale, it is assumed that there is a thermodynamic non-equilibrium between the water and its

vapour, represented by a chemical potential jump between phases. Developing the mass, momentum, energy and entropy balances in a triphasic porous medium leads to the expression of the internal production rate of entropy due to phase-change, χ ($\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$), as (Knacke & Stranski, 1956; Bénét & Jouanna, 1982; De Groot & Mazur, 1984; Taylor & Krishna, 1993; Kuiken, 1994; Bedeaux & Kjelstrup, 2004, 2005; Ruiz & Bénét, 2001):

$$\chi = J \frac{\mu_l - \mu_v}{T} \geq 0, \quad (4)$$

where J is the volumetric phase-change rate and μ_l and μ_v (J kg^{-1}) are, respectively, the chemical potentials of water in the liquid state and in the vapour state. The difference of the chemical potentials between the water and its vapour thus becomes the driving force of the phase-change phenomenon. At the macroscopic scale, this phenomenon is considered isothermal which justifies the use of a single temperature field. This assumption will be experimentally verified later in this paper.

Near equilibrium, in the framework of linear TIP, the thermodynamic flux is expressed as a linear function of the thermodynamic force (Bénét & Jouanna, 1982; Ruiz & Bénét, 2001):

$$J = L(w, T) \frac{\mu_l - \mu_v}{T}. \quad (5)$$

where the water content, w , is defined as the ratio of the apparent densities of water and solid phase. This relation introduces a phenomenological coefficient, L (kg K s m^{-5}), that depends on the state variables, such as the water content, w , and the temperature, T , but also on the soil characteristics, such as the porosity, the texture, the nature of materials, ... This coefficient has to be determined experimentally, and will be explained in the next section.

To be useful in practice, the chemical potential must be expressed as a function of an experimentally measurable quantity, like the vapour pressure. In the gas phase, the chemical potential of the vapour is given by:

$$\mu_v = \mu_v^0(T) + \frac{RT}{M_1} \ln\left(\frac{P_v}{P^0}\right), \quad (6)$$

where R is the ideal gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), M_1 is the liquid phase molar mass (kg mol^{-1}), P_v is the partial pressure of vapour and P^0 is a reference pressure. In hygroscopic porous media at a small water content, the liquid phase is partially adsorbed to the grains' surface. Thus, the chemical potential of water depends on the surface forces and cannot be derived rigorously (Bolt & Miller, 1958; Nitao & Bear, 1996). However, it can be expressed through the chemical potential of its vapour in equilibrium conditions by writing:

$$\mu_l = \mu_{\text{veq}} = \mu_v^0(T) + \frac{RT}{M_1} \ln\left(\frac{P_{\text{veq}}}{P^0}\right). \quad (7)$$

The equilibrium partial pressure of vapour, P_{veq} , depends on the activity of the liquid phase, $a(w, T)$, and on the saturating vapour pressure, $P_{\text{vs}}(T)$, by:

$$P_{\text{veq}} = a(w, T)P_{\text{vs}}(T). \quad (8)$$

The activity is deduced explicitly from experimental desorption isotherms (Figure 1).

Using these expressions of chemical potentials (Equations 6 and 7), the phenomenological relation of phase-change, in isothermal conditions, is written (Bénét & Jouanna, 1982; Ruiz & Bénét, 2001):

$$J = L(w, T) \frac{R}{M_1} \ln\left(\frac{P_v}{P_{\text{veq}}}\right). \quad (9)$$

In the former relation, the ratio of the vapour pressure divided by its equilibrium value plays the role of a non-equilibrium criterion. Since this relation is developed in the framework of the linear TIP, it is valid near equilibrium, when P_v is close to its equilibrium value P_{veq} , with a constant phenomenological coefficient L , i.e., it does not depend on the generalized thermodynamic force represented by the ratio of vapour pressure divided by its equilibrium value. Previous experimental and numerical investigations dealing with the natural drying of soil columns pointed out that phase-change occurs generally in conditions that cannot be considered to be close to equilibrium (Chammari *et al.*, 2003, 2008). Indeed, the partial vapour pressure could easily reach less than half of its equilibrium value, where the linearity of Equation (9) is no longer valid. To take into account this non-linear behaviour, a dependence of the phenomenological coefficient, L , on the partial vapour pressure, P_v , is introduced:

$$J = L\left(w, T, \frac{P_v}{P_{\text{veq}}}\right) \frac{R}{M_1} \ln\left(\frac{P_v}{P_{\text{veq}}}\right). \quad (10)$$

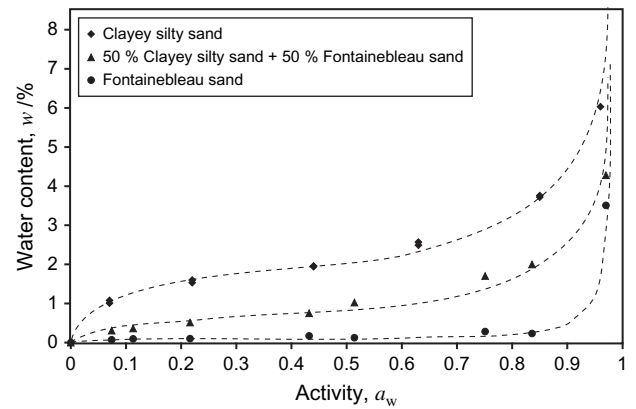


Figure 1 Desorption isotherm at $T = 30^\circ\text{C}$ of the two kinds of soil under investigation. The desorption isotherm obtained with pure sand is also given for comparison.

In the more general case, the phase-change rate depends non-linearly on the vapour partial pressure. Through Equation (10), this non-linear dependence is divided into two parts: the phenomenological coefficient, L , and the logarithm function. This splitting is arbitrary. Nevertheless, it has already experimentally been shown that, in the neighbourhood of equilibrium, the coefficient L is constant and does not depend on the vapour pressure. Consequently, to ensure the continuity between both behaviours, the non-linear formulation of phase-change is similar to the one developed in the linear TIP framework. At this point, the main objective of this paper is to investigate experimentally the validity of this model, and its relevance to hygroscopic soils. This will be done by determining the phase-change coefficient L over a large range of water contents and vapour pressures, in order to identify clearly the two domains: close to and far from equilibrium. This should justify the relation (10) as an extension of the formulation (9).

Experimental study of phase-change

This section deals with the experimental determination of the phenomenological coefficient L introduced in Equations (9) and (10). The phase-change phenomenon must be activated in a soil sample, large enough to be considered as a REV. To isolate this phenomenon from other transport phenomena (diffusion, convection, ...), several experimental constraints are required:

- the uniformity of the soil state variables so as to neglect any gradient (porosity, temperature, water content, ...),
- a constant temperature to obtain the isothermal conditions assumed in the theoretical development.

Starting from an equilibrium state, the experimental principle consists of extracting a fraction of the gas phase from the soil sample. By doing this, the partial vapour pressure in the pores drops below its equilibrium value, P_{veq} , stimulating the bulk evaporation phenomenon. The return back to thermodynamic equilibrium manifests itself by a total gas pressure increase. Analysing this return to equilibrium allows us to determine the phase-change rate represented by the phenomenological coefficient, L .

Materials

With the purpose of showing the influence of the micro-structure on phase-change behaviour, two kinds of soils are used:

- A natural soil, clayey silty sand (CSS), from the bank of the Hérault river (south of France). This soil is classified as SC-CL according to the USCS. The liquid and plastic limits are respectively 25% and 14.5%. Sand, silt and clay fraction are 72%, 18% and 10% respectively. The mineralogical analysis based on X-ray diffraction techniques gives 50% of calcite, 40% of quartz and 10% of clay (Saix *et al.*, 2000). The organic matter content has been found to be negligible. The clayey frac-

tion, although existing in a small proportion, plays a predominant role with respect to the water retention characteristics. The physical properties are summarized in Table 1.

- A mixture made of 50% CSS and 50% sand. The sand used is a fine siliceous sand from Fontainebleau (France) with a uniform granulometry ($315 \mu\text{m} < d < 500 \mu\text{m}$).

The thermodynamic state of water in soil is characterized by its activity $a(w, T)$, which relates the saturating vapour pressure to the equilibrium vapour pressure (Equation 8). The water activity can be deduced directly from a desorption isotherm, which gives the equilibrium water content of a soil sample as a function of the surrounding relative humidity. For the two kinds of soil presented above, the water activities are plotted in Figure 1. The activity obtained with pure sand is also given for comparison. A clear difference between these curves is observed, emphasizing the major role played by the clayey fraction on water retention.

Experimental device and procedure

The complete experimental device is presented in Figure 2. A **cylindrical soil sample (2)** (30-mm diameter and 12-mm high) is used. The soil is first dried at 105°C for 24 hours. The required amounts of soil (18 g) and demineralized water are added using a high-precision balance (10^{-4} g). After mixing, it is stored in a waterproof container for 24 hours to ensure the homogeneity of the water content. Then, the wet soil is compacted in a cylindrical ring by means of a hydraulic press in order to reach a dry density of 1500 kg m^{-3} , which corresponds to a porosity of 43%. The water content (w) is calculated by differential weighing:

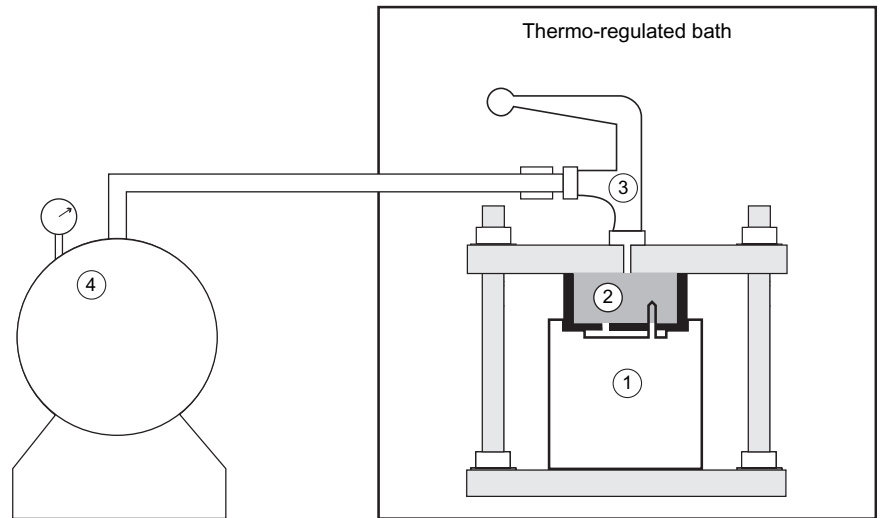
- after the mixing of the dry soil and the water,
- at the end of the experiment.

These two measurements ensure that the amount of water evaporated is negligible, justifying the assumption of a constant water content during the experiment.

The sensor (1) used to record the temperature and the pressure at scheduled time steps is autonomous and programmable (type NanoVACQ from TMI Orion, Montpellier, France). A vacuum pump linked to a pressure controller holds the absolute pressure at 20 kPa in a **vacuum vessel (4)**. A **valve (3)** allows us, on one hand, to put the soil sample in contact with the vacuum vessel, and, on the other hand, to completely isolate the sample. The whole device is placed in a thermo-regulated bath in order to maintain a constant temperature.

The experimental process includes three steps:

- **Phase 1 - Thermal equilibrium:** The device and sample are put in the thermo-regulated bath for one hour until thermal equilibrium is obtained.
- **Phase 2 - Extraction of the gas phase:** For 3 seconds, the soil sample is connected to the vacuum vessel through the valve. This stage aims to lower the partial vapour pressure below its equilibrium value, which creates a thermodynamic non-equilibrium between the liquid phase and its vapour. With



- ① Pressure and temperature sensor
- ③ 3-way valve
- ② Soil sample
- ④ Vacuum vessel

Figure 2 Experimental device for the determination of the phase-change coefficient, L .

respect to the time required for the whole experiment, this phase is considered instantaneous.

- **Phase 3 - Return to equilibrium:** After closing the valve, the soil sample is completely insulated and then evolves as a thermodynamically closed system in isothermal conditions. The temperature, T , and total gas pressure, P_g , are recorded during this phase.

Experimental observations

In the case of a CSS sample at $T = 30^\circ\text{C}$ and $w = 2.10\%$, the evolution of temperature, T , and total gas pressure, P_g , are plotted versus time in Figure (3).

The total gas pressure variation is approximately $\Delta P_g = 1500 \text{ Pa}$ (Figure 3b). This is less than the equilibrium partial vapour pressure, which is $P_{\text{veq}} = 2130 \text{ Pa}$ at $w = 2.10\%$ (Equation 8). This means that the first second of the evaporation process cannot be caught since the phase-change flux rate is too high at the beginning.

Figure 3a shows that the change in temperature is less than 0.05 K . This temperature variation can be evaluated from energy exchange considerations. Knowing the initial ($P_v = 0.2P_{\text{veq}}$) and final ($P_v = P_{\text{veq}}$) partial vapour pressures allows

Table 1 Characteristic values of the soil solid phase

Physical properties	Symbol	Value	Unit
Real mass density	ρ_s^*	2650	kg m^{-3}
Apparent mass density	ρ_s	1500	kg m^{-3}
Average porosity in a dry state	n	0.43	m^3m^{-3}

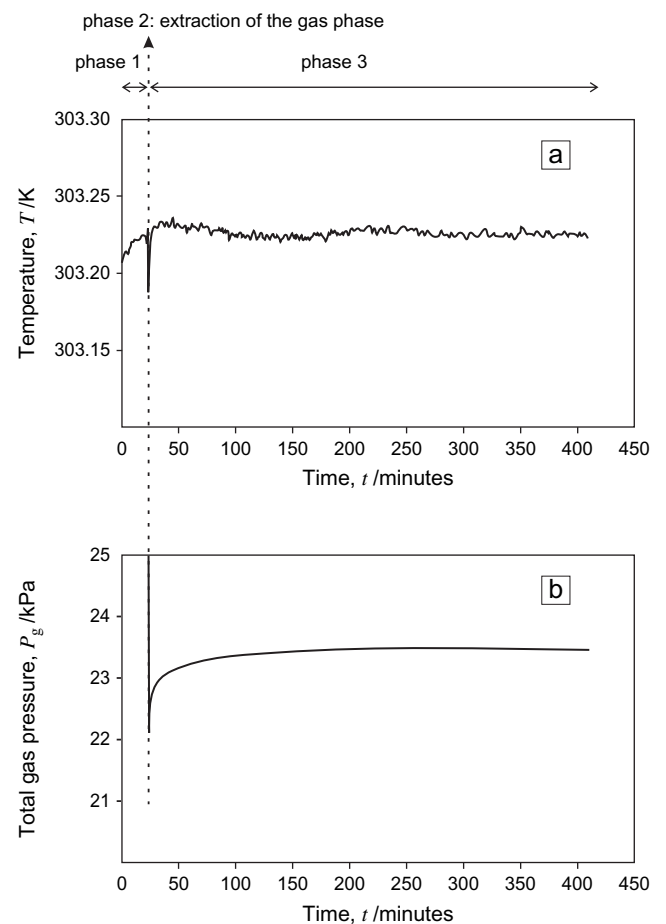


Figure 3 Temperature and pressure evolution with a CSS sample at $T = 30^\circ\text{C}$ and $w = 2.10\%$. a) Temperature, T , – b) Total gas pressure, P_g .

us to determine the amount of water that changes phase. Regarding the experimental results presented above, we have (in kg m^{-3}):

$$\Delta\rho_v = \frac{\eta_g M_1}{RT} P_{\text{veq}} (1 - 0.2) = 5.23 \times 10^{-3}, \quad (11)$$

where η_g is the volume fraction of the gas phase. The evaporation of this quantity of water can be represented by a two-step process. First, the water adsorbed on solid surfaces changes into a “free” state. In this transformation, energy is required to break up the adsorptive interactions between the liquid and solid phases. Secondly, this amount of liquid changes into a vapour state. This transformation involves heat transfer. Generally, the energy required in the first step is negligible with respect to the latent heat of evaporation; some details are given in the final section. Therefore, regarding the experiment presented above, the required energy is given (in J m^{-3}) by:

$$E = L_v \Delta\rho_v = 11.8 \times 10^3, \quad (12)$$

where L_v is the evaporation latent heat (J kg^{-1}). This amount of energy is taken from the soil and causes a drop in temperature:

$$Q = (\rho_s C_s + \rho_l C_l) \Delta T, \quad (13)$$

where C_s and C_l ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$) are respectively the heat capacities of the solid and liquid phase. We have assumed that the calorific energy stored in the gas phase is negligible. Relating Equation (12) to Equation (13) leads to an estimate of a decrease in temperature of less than 0.03 K . This is comparable to the experimental observations, justifying the isothermal conditions assumed in the theoretical development in the former section.

Experimental results

The experimental procedure adopted aims to activate an homogeneous phase-change in the sample. Under these conditions, the convective fluxes in the mass balances Equations (2) and (3) are cancelled. Using the ideal gas model, the vapour mass balance equation is written in terms of partial pressure:

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = -L \frac{R^2 T}{\eta_g M_1^2} \ln\left(\frac{P_v}{P_{\text{veq}}}\right). \quad (14)$$

Our objective at this point is to validate the relation of the phase-change (Equation 10) and to determine the value of the phenomenological coefficient, L , based on measurements of P_g and T (Figure 3).

The partial vapour pressure, P_v , can be deduced from the experimental total gas pressure, P_g . After closing the valve, the soil sample is a closed system at a constant temperature. Therefore, the amount of dry air in the pores remains constant

and its partial pressure, P_a , is considered invariable. This pressure P_a can be evaluated when equilibrium is reached at the end of the experiment. In these conditions, $P_v = P_{\text{veq}}$, and by assuming that the ideal gas model is valid for a mixture, we have:

$$t \rightarrow \infty ; P_a = (P_g)_{t \rightarrow \infty} - P_{\text{veq}}. \quad (15)$$

During one experiment, the temperature and water content are considered constant, and the equilibrium vapour pressure, P_{veq} , is given by Equation (8). Thus, the partial vapour pressure can be calculated by:

$$P_v = P_g - P_a. \quad (16)$$

Regarding the results presented in Figure 3, the corresponding evolution of vapour pressure is plotted in Figure 4. To compute the pressure derivative appearing in Equation (14), this experimental curve is smoothed using a Savitsky-Golay algorithm (Press *et al.*, 1992). At this stage, the phenomenological coefficient, L , can be determined at each time step by Equation (14). In this relation, the ratio of the vapour pressure divided by its equilibrium value, i.e. P_v/P_{veq} , corresponds to the generalized thermodynamic force that governs the phase-change phenomenon (Equation 5). It can also be seen as a non-equilibrium criterion indicating the experimental conditions, far from or close to equilibrium. From that perspective, the phenomenological phase-change coefficient, L , can be plotted as a function of this non-equilibrium criterion (Figure 5). This allows us to distinguish two domains. Close to equilibrium, where the ratio of vapour pressure is > 0.67 , the phase-change behaves as a linear phenomenon with a constant mass exchange coefficient. Actually, this limit defines the domain of validity where linear TIP applies. The linearity close to equilibrium has already been observed using a different data processing method (Bénet & Jouanna, 1982; Ruiz & Bénet, 2001; Chammari *et al.*, 2003). Below this limit, as non-equilibrium increases, non-linear behaviour is observed, while the phase-change kinetics are strongly enhanced.

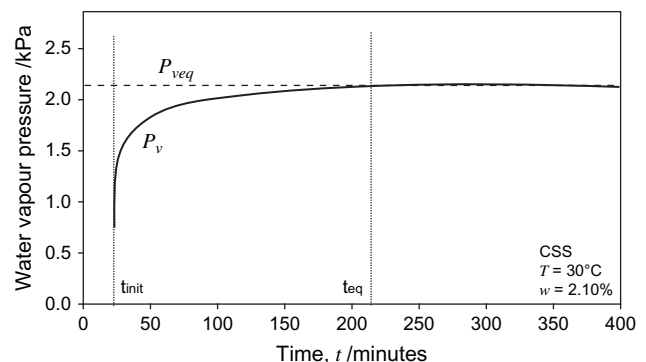


Figure 4 Evolution of P_v and P_{veq} for an experiment with a CSS sample at $T = 30^\circ\text{C}$ and $w = 2.10\%$.

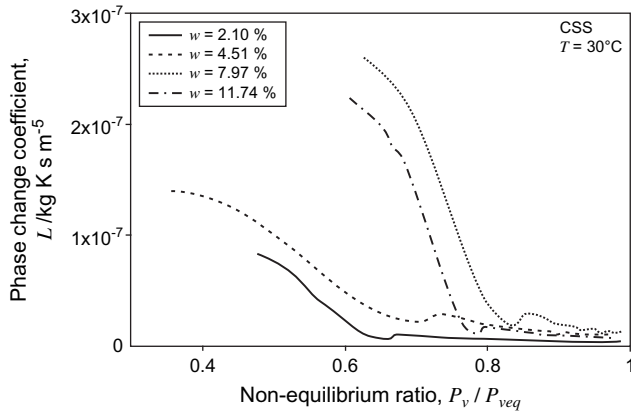


Figure 5 Evolutions of the phenomenological coefficient versus P_v/P_{veq} with a CSS sample at $T = 30^\circ\text{C}$ and various water contents, w .

For the range of water contents investigated, similar two-domain behaviours have always been observed (Figure 5). Consequently, as a first approximation, a simple model is proposed (Figure 6):

- a linear domain: $L = L_{eq}$ if $r \leq \frac{P_v}{P_{veq}} \leq 1$,
- a non-linear domain: $L = L_{eq} + k \left(r - \frac{P_v}{P_{veq}} \right)$ if $0 \leq \frac{P_v}{P_{veq}} \leq r$.

Thus, three parameters represent the medium reactivity to a thermodynamic non-equilibrium:

- L_{eq} , the phase-change coefficient close to equilibrium,
- r , the transition ratio between the domain far from equilibrium and the domain close to equilibrium,
- k , the slope in the domain far from equilibrium.

This model is definitely too simplistic to represent accurately the complexity of the phase-change phenomenon far from equilibrium. Nevertheless, as a first approximation, it can give a global indication on how the phase-change kinetics depends on the non-equilibrium P_v/P_{veq} . From our point of view, the objective

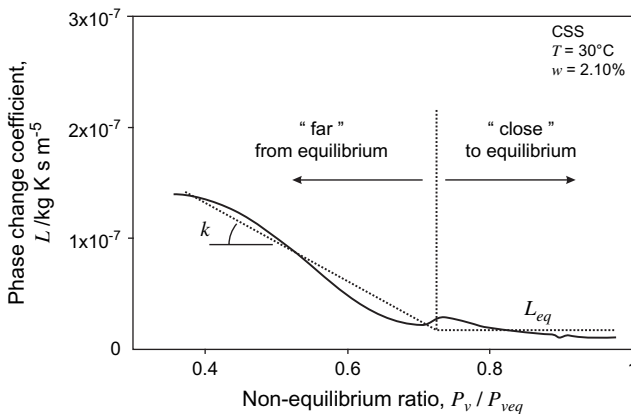


Figure 6 Evolution of the phenomenological coefficient versus P_v/P_{veq} (solid line) and the two-domain model (dashed line).

is above all to discuss the influence of the water content and texture, rather than propose a precise descriptive model. Thus, the question about the quality of this model is beyond the scope of this paper.

This procedure has been applied for each case, to explore the whole range of water contents, varying from 2% to 12%, for the two kinds of soil under investigation. At $< 2\%$ water content, the soil is too powdery to yield a usable sample. Above 12%, the gas phase is occluded and the phase-change cannot be activated.

Discussion

For both materials under investigation: the CSS and the mixture of 50% CSS + 50% sand, the entire set of experimental results is presented in Figures 7, 8 and 9. On these Figures, the dashed lines are free-hand drawn, and are given only to indicate the global trend. These curves will be discussed by referring to the two domains defined in the former section.

Linear Domain

Close to equilibrium, when $r \leq P_v/P_{veq} \leq 1$, the phenomenological coefficient, L_{eq} , is given in Figure (7) as a function of the water content. Like the results presented by Bénét & Jouanna (1982) and Ruiz & Bénét (2001), some bell-shaped curves are observed. The water content corresponding to the maximum is noted, w_{opt} . This typical shape can be analysed by referring to the hydrological state of the soil:

- $0 \leq w \leq w_{opt}$: this range of water content corresponds to the hygroscopic domain (Figure 1) where the water activity deviates from 1. In this state, the water is partially adsorbed on the solid phase. Thus, the less the water content, the stronger the adsorption interactions. This leads to a decrease in the phase-change kinetics as w tends towards 0.
- $w_{opt} \leq w$: the water is globally in a “free” state, and hygroscopic effects are negligible. As the water content increases,

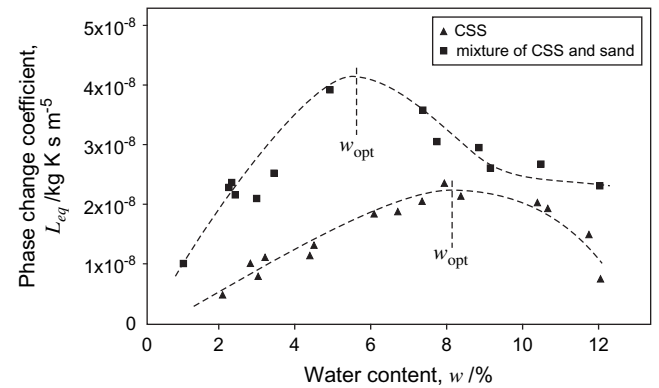


Figure 7 Phenomenological coefficient close to equilibrium, L_{eq} , versus the water content, w , for the two kinds of soil. The dashed lines are given for indication.

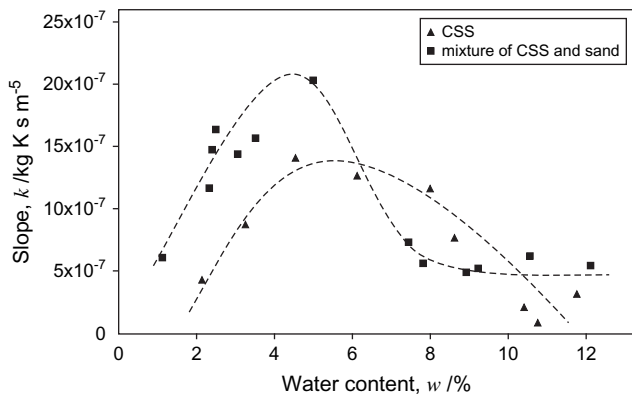


Figure 8 Parameter k as a function of the water content, w , for the two kinds of soil. The dashed lines are given for indication.

the gas-volume fraction decreases, leading to a smaller liquid-gas interfacial surface available for evaporation. At the same time, the vapour diffusion mechanism in the gas phase is partially blocked off. For a water content around 14%, the gas phase is occluded and the phase-change cannot be activated.

As presented above, the hygroscopicity and the phase-change characteristics are intimately related. One can note that these two characteristics are not of the same kind. The first qualifies an equilibrium situation, while the second describes the kinetics resulting from non-equilibrium conditions. Nevertheless, it is not surprising to observe that these characteristics are correlated since they involve the same microscopic physical quantity: the adsorption energy. This water-solid binding energy can be evaluated through the chemical potential of the water phase. The chemical potential difference between an adsorbed state and a "free" state is given by:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{free}} - \mu_{\text{adsorbed}} \quad (17)$$

$$= \mu_1^0 + \frac{RT}{M_1} \ln P_{\text{vs}} - \left(\mu_1^0 + \frac{RT}{M_1} \ln P_{\text{veq}} \right) \quad (18)$$

$$= - \frac{RT}{M_1} \ln \frac{P_{\text{veq}}}{P_{\text{vs}}} \quad (19)$$

$$= - \frac{RT}{M_1} \ln [a(w, T)]. \quad (20)$$

This binding energy is directly related to the activity of water, $a(w, T)$, given by Equation (8) and Figure (1). For a water content of 2% and 4% respectively, the water activities in the CSS are 0.45 and 0.88, which leads to a binding energy of $E = 112 \text{ kJkg}^{-1}$ and $E = 17.9 \text{ kJkg}^{-1}$. Thereby, when the water content goes from 2% to 4%, the binding energy is 6 times smaller. This is in agreement with the faster phase-change kinetics observed in Figure (7) since the phenomenological coefficient,

L , is doubled. The more hygroscopic the material, the smaller its phase-change coefficient.

Comparison of the results obtained on different materials confirms this assertion. A fraction of sand has been mixed with the CSS in order to decrease its hygroscopicity, as presented in Figure (1). The phase-change coefficient, L_{eq} , measured with this second material is also plotted in Figure (7). For a water content of 4%, the activity of water in this soil is 0.98, corresponding to a binding energy of $E = 2.83 \text{ kJkg}^{-1}$. Thus, by reducing the clayey fraction, the binding energy is divided by 6 and the phase-change coefficient is multiplied by 2, leading to the same ratio as identified in the former paragraph. Figure 1 shows that adding some sand leads to a reduction of the hygroscopic domain. This is confirmed in Figure 7 where the maximum w_{opt} is shifted to the left in the case of the mixture.

Those results emphasize the predominant role played by the clayey fraction in the retention and phase-change properties. Even with a relatively small clayey fraction, 10% in this study, about 90% of the water is stored in the clayey structure. At the microscopic scale, the kinetic-molecular theory can account for these experimental observations. The evaporation of "free" water molecules can be spontaneous but is mainly stimulated by the shock of other molecules evolving in the gas phase (Matsumoto, 1998). Adsorption interactions applied to water molecules would affect their availability to participate in molecular shocks and evaporation.

Non-Linear Domain

The limit of validity of the linear domain is defined by r , in terms of a ratio of the vapour pressure to its equilibrium value. Outside the linear domain, i.e., far from equilibrium, the phase-change kinetics are characterized by the slope k . These two characteristics are presented as functions of the water content in Figures (8) and (9) for both materials. The parameter k behaves similarly to the phase-change coefficient L_{eq} , manifesting some bell-shaped variations. The same conclusions as given in the previous section can be formulated. The micro-structure of the soil and its hygroscopic features play a dominating role in the phase-change phenomenon. By adding some sand, identical effects are observed on both characteristics, i.e., a global increase and a shift of the maximum to the left.

On the other hand, the transition criterion, r , does not seem to be affected by the type of soil or by the water content (Figure 9).

The cause of this non-linear behaviour has not yet been clearly established. However, the explanation should be sought at a smaller scale. A natural soil is an extremely heterogeneous medium at multiple scales. The clayey fraction creates some very fine porous aggregates ($\approx 0.1 \mu\text{m}$) embedded in a larger heterogeneous structure made of sand grains ($\approx 100 \mu\text{m}$) (Bartoli *et al.*, 2005). With clayey silt at a small water content, a double-porosity structure is often encountered (Delage *et al.*, 1996). At equilibrium, the liquid water is adsorbed in this

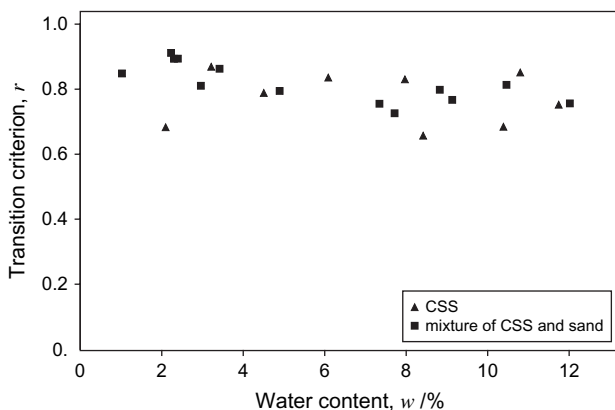


Figure 9 Transition criterion, r , as a function of the water content, w , for the two kinds of soil.

complex system by some mechanisms that depend on the nature of the solid phase materials and their surface (clay, quartz, calcite) (Mitchell, 1993). Thus, even if the second principle of thermodynamics imposes the uniformity of the water chemical potential in all its forms, its distribution should be very complex. Any disturbance of this equilibrium by mass exchange with the environment will distort the uniformity of the water chemical potential. This generally comes with microscopic temperature gradients resulting from interface cooling. At the pore scale, the return to equilibrium consists of the movement of liquid water, or vapour, from places with a high chemical potential to places with a low chemical potential. Local thermal transfers should also occur. These mechanisms are not instantaneous and the combination of them may result in the retardation times and complex non-linear behaviour observed at the macroscopic scale.

Implications

Usual descriptions of liquid–gas mass transfer proposed in the literature are formulated in terms of first-order kinetics based on concentration differences (Armstrong *et al.*, 1994; Szatkowski *et al.*, 1995; Wilkins *et al.*, 1995; Chao *et al.*, 1998). This means that the phase-change rate increases linearly as the vapour content decreases. Close to equilibrium conditions, the logarithm that appears in Equation (10) can be linearized, thus allowing us to rewrite this model in term of first-order kinetics. In this situation, the phase-change model (Equation 10) matches the usual mass transfer descriptions with a constant mass transfer coefficient, L , that depends on the experimental conditions (materials, temperature, ...). Since we focused on natural attenuation without gas-forced convection, the experimental coefficient characterized in this work can be interpreted as the limit at which the gas velocity tends toward zero. However, the experimental results presented here clearly demonstrate that, outside of a limited linear domain, the phase-change

phenomenon exhibits considerable non-linear behaviour that cannot be caught by a simple first-order representation.

These results could have a large implication if put in the context of water resources. In the dry season, where small water contents are generally observed, the liquid water retained in soils is entrapped by adsorptive or capillary forces. Indeed, the soil–water system is in a hygroscopic or pendular state. This means that the liquid phase is no longer continuous and the concepts of pressure field or capillary potential are meaningless. In these situations, the chemical potential becomes the key parameter to describe water transport. Taking into account the thermodynamic non-equilibrium between the liquid and gas phase leads to the development of a water and moisture transport model where the liquid–gas phase-change plays a central role (Chammari *et al.*, 2003, 2008). In the particular case of a hygroscopic soil at small water content, the limiting phenomenon that governs the water transport processes could be the phase-change rather than vapour diffusion. This point of view can help in interpreting the drying kinetics or infiltration profiles observed experimentally. Indeed, classical evapo-transpiration models propose some simple correlations of the quantity of water evaporated in the first soil layer as a function of environmental parameters (temperature, relative humidity, wind speed, ...). They are empirically developed and the influence of the soil texture or the boundary humidity cannot be established reliably. Revisiting these models by relying on a microscale formulation of water transport processes should provide some refinements leading to more accurate evapo-transpiration models.

Conclusions

This paper focuses on the liquid–gas phase-change kinetics in porous media when non-equilibrium conditions are encountered. Using the chemical potential difference of water between the liquid and the vapour state as the driving force leads to the development of a phase-change relation that introduces a phenomenological coefficient L . This modelling is characterized by two domains: a domain described as linear in which the phase-change coefficient is constant, and a domain described as non-linear in which the phase-change coefficient depends linearly on the partial vapour pressure.

The experimental measures carried out on two hygroscopic soils allow the phase-change characteristics to be determined for the whole range of water content. Their dependencies on the water content shows the influence of the soil texture, and demonstrate the competition between two microscopic features: first, the liquid–solid binding energy resulting from adsorption phenomena, and, secondly, the liquid–gas interfacial surface available for evaporation. The first feature has a decreasing influence when the water content increases, whereas the second one becomes predominant for higher water content. Indeed, the water activity in soil and the phase-change characteristics

appear to be intimately related, even though the first property is determined in equilibrium conditions while the second one characterizes a non-equilibrium evolution.

From an upscaling point of view, the phenomenological coefficient L encapsulates all the underlying microscopic phenomena such as: interfacial phase-change, vapour diffusion, thermal conduction, filtration inside clay aggregates, ... The characteristic times associated with heat transfer or vapour diffusion are too low to explain the retardation time observed in our experiments. Nevertheless, the microscopic phase-change law (Equation 1) could be drastically affected by adsorption interactions, electrical double-layer or local interfacial curvatures. Further microscopic thermodynamic developments should bring some essential physical descriptions of phase-change. Anyway, the experiments presented here do not make it possible to reach a conclusion on the microscopic dominating phenomena that govern the phase-change kinetics. However, this study shows that the partial vapour pressure, the temperature and the water content are relevant macroscopic variables to model the phase-change in hygroscopic porous media.

References

- Alty, T. & MacKay, C.A. 1935. The accommodation coefficient and the evaporation coefficient of water. *Proceedings of the Royal Society of London*, **A149**, 104–116.
- Armstrong, J., Frind, E. & McClellan, R. 1994. Non-equilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction. *Water Resources Research*, **30**, 355–368.
- Auriault, J. & Lewandowska, J. 1997. Modelling of pollutant migration in porous media with interfacial transfer: Local equilibrium/non-equilibrium. *Mechanics of Cohesive Frictional Materials*, **2**, 205–221.
- Bartoli, F., Genevois-Gomendy, V., Royer, J.J., Niquet, S., Vivier, H. & Grayson, R. 2005. A multiscale study of silty soil structure. *European Journal of Soil Science*, **56**, 207–224.
- Bedeaux, D. & Kjelstrup, S. 2004. Irreversible thermodynamics - a tool to describe phase transitions far from global equilibrium. *Chemical Engineering Science*, **59**, 109–118.
- Bedeaux, D. & Kjelstrup, S. 2005. Heat, mass and charge transport and chemical reactions at surfaces. *International Journal of Thermodynamics*, **8**, 25–41.
- Bénet, J.-C. & Jouanna, P. 1982. Phenomenological relation of phase-change of water in a porous medium: Experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **25**, 1747–1754.
- Békri, S., Vizika, O., Thovert, J.F. & Adler, P.M. 2001. Binary two-phase flow with phase-change in porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, **27**, 477–526.
- Bolt, G. & Miller, R. 1958. Calculation of total and component potentials of water in soil. *Transactions of the American Geophysical Union*, **39**, 917–928.
- Bouddour, A., Auriault, J., Mhamdi-Alaoui, M. & Bloch, J.F. 1998. Heat and mass transfer in wet porous media in presence of evaporation-condensation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **41**, 2263–2277.
- Braudeau, E. & Mohtar, R.H. 2004. Water potential in nonrigid unsaturated soil-water medium. *Water Resources Research*, **40**, doi:10.1029/2004WR003119.
- Chammari, A., Naon, B., Cherblanc, F. & Bénet, J.-C. 2003. Transfert d'eau en sol aride avec changement de phase: Water transport with phase-change at low water content. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **331**, 759–765.
- Chammari, A., Naon, B., Cherblanc, F., Cousin, B. & Bénet, J.-C. 2008. Interpreting the drying kinetics of a soil using a macroscopic thermodynamic non-equilibrium of water between the liquid and vapour phase. *Drying Technology*, **26**, in press.
- Chao, K., Ong, S.K. & Protopapas, A. 1998. Water-to-air mass transfer of VOCs: laboratory-scale air sparging system. *Journal of Environmental Engineering*, **124**, 1054–1060.
- Chen, M., Rossen, W. & Yortsos, Y. 2005. The flow and displacement in porous media of fluids with yield stress. *Chemical Engineering Science*, **60**, 4183–4202.
- De Groot, S.R. & Mazur, P. 1984. *Non Equilibrium Thermodynamics*. North-Holland Pub. Co.1962, re-edited by Dover Publications Inc, New York.
- Delage, P., Audiguier, M., Cui, Y.J. & Howat, M. 1996. Microstructure of a compacted silt. *Canadian Geotechnical Journal*, **33**, 150–158.
- Eames, I. W., Marr, N. J. & Sabir, H. 1997. The evaporation coefficient of water: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **40**, 2963–2973.
- Fang, G. & Ward, C. A. 1999. Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid. *Physical Review*, **59**, 417–428.
- Knacke, O. & Stranski, I. N. 1956. The mechanism of evaporation. *Progress in Metal Physics*, **6**, 181–235.
- Knudsen, M. 1950. *The Kinetic Theory of Gases*. Methuen, London.
- Kuiken 1994. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley, Chichester.
- Le Bray, Y. & Prat, M. 1999. Three-dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **42**, 4207–4224.
- Maa, J. 1967. Evaporation coefficient of liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **6**, 504–518.
- Maier, U. & Grathwohl, P. 2005. Natural attenuation of volatile hydrocarbons in the unsaturated zone - modelling for the Vaerlose field site. *IAHS-AISH Publication*, **297**, 296–304.
- Matsumoto, M. 1998. Molecular dynamics of fluid phase-change. *Fluid Phase Equilibria*, **144**, 307–314.
- Mitchell, J. K. 1993. *Fundamentals of Soil Behaviour*. Wiley, New York.
- Moyne, C. & Perre, P. 1991. Processes related to drying. Part I. Theoretical model. *Drying Technology*, **9**, 1135–1152.
- Mulligan, C. & Yong, R. 2004. Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*, **30**, 587–601.
- Nitao, J. & Bear, J. 1996. Potentials and their role in transport in porous media. *Water Resources Research*, **32**, 225–250.
- Press, W., Teukolsky, S. & Vetterling, W. 1992. *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Quintard, M. & Whitaker, S. 1994. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media. *Advances in Water Resources*, **17**, 221–239.
- Rahbeh, M. E. & Mohtar, M. H. 2007. Application of multiphase transport models to field remediation by air sparging and soil vapor extraction. *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 156–170.

- Ruiz, T. & Bénet, J. -C. 2001. phase-change in a heterogeneous medium: Comparison between the vaporisation of water and heptane in an unsaturated soil at two temperatures. *Transport in Porous Media*, **44**, 337–353.
- Saix, C., Devillers, Ph. & El Yousoufi, M. S. 2000. Eléments de couplage thermomécanique dans la consolidation de sols non saturés. *Canadian Geotechnical Journal*, **37**, 308–317.
- Serrano, A., Gallego, M. & González, R. 2006. Assessment of natural attenuation of volatile aromatic hydrocarbons in agricultural soil contaminated with diesel fuel. *Environmental Pollution*, **144**, 203–209.
- Szatkowski, A., Imhoff, P. T. & Miller, C. T. 1995. Development of a correlation for aqueous-vapor phase mass transfer in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, **18**, 85–106.
- Taylor, R. & Krishna, R. 1993. *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley, New York.
- Wilkins, M. D., Abriola, L. M. & Pennell, K. D. 1995. An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: steady state mass transfer. *Water Resources Research*, **31**, 2159–2172.
- Whitaker, S. 1977. Simultaneous Heat, Mass and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying. *Advances in Heat Transfer*, **13**, 119–203.
- Zhang, J. & Wang, B. 2002. Effect of capillarity at liquid-vapor interface on phase-change without surfactant. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **45**, 2689–2694.

- [A14] Chammari A., Naon B., Cherblanc F., Cousin B., Bénet J.-C. (2008) Drying kinetic analysis using macroscopic non equilibrium between liquid water and vapor, *Drying Technology*, vol. 26, 836–843.

Interpreting the Drying Kinetics of a Soil Using a Macroscopic Thermodynamic Nonequilibrium of Water Between the Liquid and Vapor Phase

A. Chammari,¹ B. Naon,² F. Cherblanc,¹ B. Cousin,¹ and J. C. Bénét¹

¹L.M.G.C., Université Montpellier, Montpellier, France

²IUT, Université Polytechnique de Bobo-Dioulasso, Bobo-Dioulasso, Burkina Faso

Two preliminary experiments show that a nonequilibrium situation can be easily encountered during a natural drying process. This leads us to reconsider the thermodynamic local equilibrium assumption and propose a macroscopic two-equation model that takes into account mass exchange kinetics between the liquid and vapor phase. Numerical simulation of this theoretical model is then compared to experimental drying kinetics of soil columns. The discrepancies observed between the theoretical prediction and the experimental results are discussed. This contribution emphasizes the importance of such nonequilibrium phenomenon when modeling water transport in hygroscopic porous media.

Keywords Drying kinetics; Natural attenuation; Nonequilibrium; Phase change; Porous media

INTRODUCTION

Drying kinetics generally displays two phases. It is globally accepted that liquid evaporates at the surface during the first phase, referred to as the constant rate phase. The second phase is called the diffusion phase and drying kinetics is controlled by diffusion mechanisms within the material.^[1] When modeling this second phase, the state variable chosen is generally the liquid water content. Since the medium includes a gas phase consisting of moist air, using a single variable for describing the moisture state implicitly assumes the thermodynamic equilibrium between the liquid water and its vapor. This hypothesis implies sufficiently rapid mass exchanges between phases to maintain at all times the thermodynamic equilibrium characterized by the equality of chemical potentials between the liquid and its vapor.^[2–6] However, this hypothesis seems to be called into question by experiments about liquid–gas phase change in porous media that suggest that the establishment of equilibrium is not

instantaneous. This applies to soil containing water or heptane at various temperatures.^[7,8] The liquid–vapor equilibrium assumption makes tricky the interpretation of drying kinetics of certain soils such as silt, since the water state can evolve from the funicular state, characterized by a continuous flowing liquid phase, to the hygroscopic state, where the water is adsorbed in the solid phase. As the water content decreases, the liquid phase is no longer continuous and movement in the liquid phase cannot be envisaged. As shown below, the water state of a moist sample subjected to a water content gradient or gravity in a saturated atmosphere does not change. Furthermore, as the medium is not yet hygroscopic, the vapor partial pressure profiles are uniform and movement by diffusion of vapor cannot take place.

Therefore, we propose to discard the hypothesis of thermodynamic equilibrium between liquid water and its vapor when providing the interpretation of drying kinetics of a soil in the pendular and hygroscopic states. Two state variables, the liquid water content and the partial pressure of vapor in the pores, are used to represent the system.^[8,9] Vapor diffusion and liquid–vapor phase change are considered as the main phenomena. To emphasize our point of view, two preliminary experiments are first described. It aims to qualitatively demonstrate the existence of liquid–vapor nonequilibrium inside a soil sample submitted to drying conditions. This is followed by an experimental water phase change characterization. Then, a set of drying experiments of soil columns is presented, allowing a macroscopic comparison with the theoretical prediction.

PRELIMINARY EXPERIMENTS

Theoretical aspects developed in this contribution are based on the nonequilibrium assumption. To justify this point of view, two preliminary experiments are presented below; the first one brings some intermediates conclusions,

Correspondence: A. Chammari, L.M.G.C., Université Montpellier 2, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France; E-mail: chammari@lmgc.univ-montpz.fr

while the second one demonstrates the existence of a non-equilibrium situation during a natural drying process.

Materials and Methods

The material under investigation is a natural soil (clayey silty sand), coming from the riversides of the Hérault river (south of France). Its real mass density is $\rho_s = 2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The mineralogical analysis based on X-ray diffraction techniques has revealed a small clayey fraction ($\sim 10\%$) and a negligible organic content. The lower limit of the funicular domain is around $w = 13\%$.^[10] Below this water content, the liquid phase is no longer continuous and the relative permeability is zero.^[10] Regarding the hygroscopic domain, the desorption isotherm is shown in Fig. 1. It can be seen that hygroscopic effects are observed with a water content lower than $w = 5\%$. For indication, the saturation is obtained for a water content of $w = 29\%$.

In these preliminary experiments, soil samples were prepared with a uniform 10% water content. The soil was first dried at 105°C during 24 h. The required amounts of soil and demineralized water were added using a high-precision scale (10^{-4} g). After mixing, it was stored in a waterproof container for 24 h to ensure the homogeneity of the water content. Then, the wet soil was compacted in a cylindrical ring by means of a hydraulic press in order to reach a dry density of $1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, which corresponds to a porosity of 43%. In each case presented below, the liquid water content, w , was measured by differential weighing after 24 h drying at 105°C .

First Experiment

The soil samples were disposed in a controlled drying atmosphere at $T = 30^\circ\text{C}$. The relative humidity was regulated at $RH = 33\%$ using a saturated magnesium chloride solution. The sample geometry was chosen to consider a

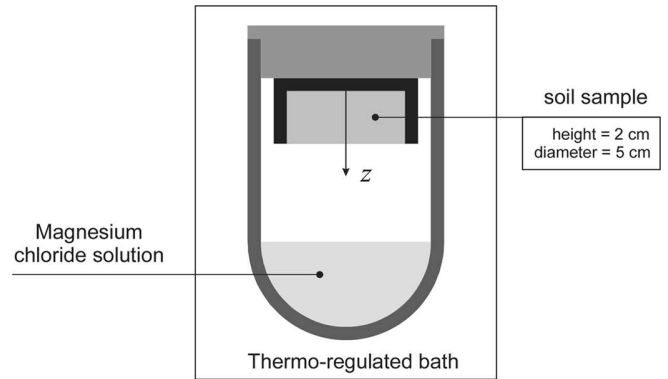


FIG. 2. First preliminary experiment: Schematic view of the experimental device.

one-dimensional mass transfer along the vertical z -axis (Fig. 2). Three thermocouples introduced in the soil sample during compaction did not reveal any temperature gradient or variation during the drying phases. The drying kinetics was recorded by differential weighing (Fig. 3). A destructive method was applied to some samples to determine the water content profiles at different times (Fig. 4). Kinetics and profiles evolutions show some classical appearances.

This experiment was repeated in the same conditions, except that at time t_0 , when the average water content is around 5.5%, the magnesium chloride solution was replaced by pure water in order to impose a relative humidity $RH = 100\%$. Consequently, the partial pressure of vapor P_v in the soil is set to its saturated value P_{vs} . Since the soil was not yet in a hygroscopic state, this partial pressure corresponds to the equilibrium vapor pressure P_{veg} . The instantaneous stabilization of the average water content (Fig. 3) and of the water content profiles (Fig. 5)

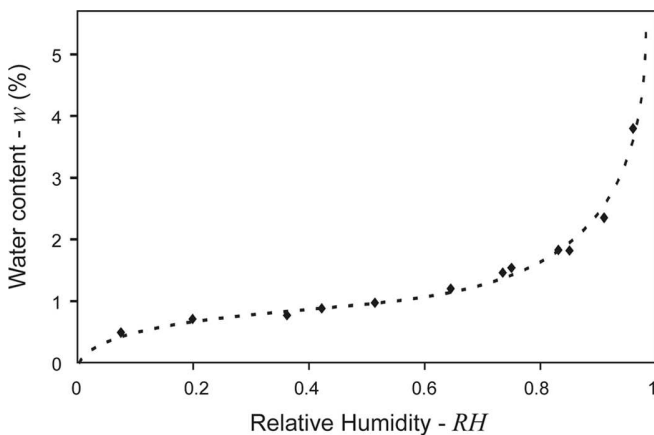


FIG. 1. Desorption isotherm of the clayey silty sand at $T = 30^\circ\text{C}$; experimental points and fitted model.

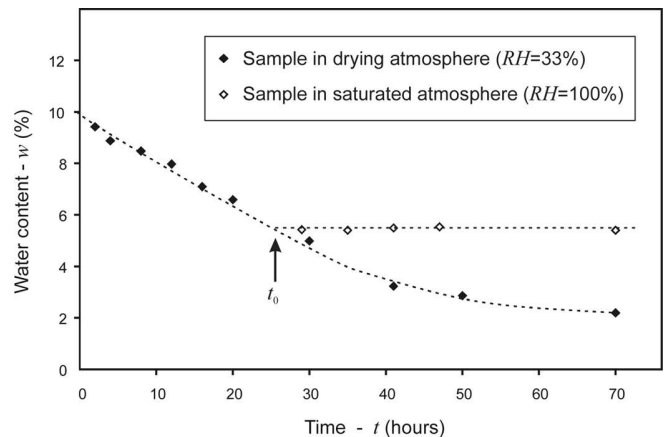


FIG. 3. First preliminary experiment: Drying kinetics at $T = 30^\circ\text{C}$ and $RH = 33\%$ (black square); $RH = 100\%$ (white square).

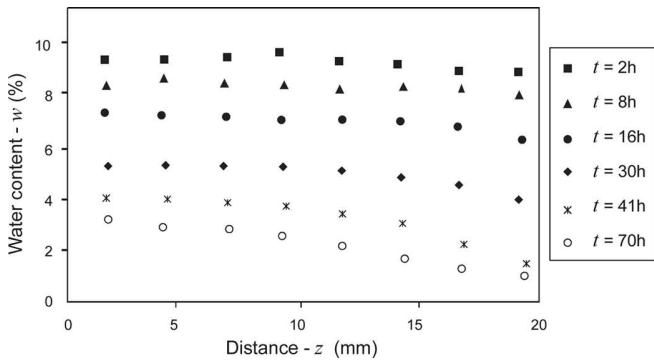


FIG. 4. First preliminary experiment: Evolution of the soil sample water content profiles in the drying atmosphere ($RH = 33\%$).

was then observed in spite of the strong water content gradient. It was noticed that if the sample was put back to the initial experimental conditions ($RH = 33\%$), the drying process started again and the kinetics and profiles measured exhibited their usual pattern.

The following features were deduced from this experiment:

1. The application of the equilibrium relative humidity at the outer surface of the sample stops any mass transfer.
2. When the surrounding atmosphere is stable and saturated, the water content gradient and the gravity forces are unable to cause any liquid phase flow. This confirms that the water was in a pendular state.
3. A change in the RH boundary condition was instantaneously transmitted to the whole sample, since the characteristic time of vapor diffusion process is negligible if compared to the characteristic time of this drying experiment.

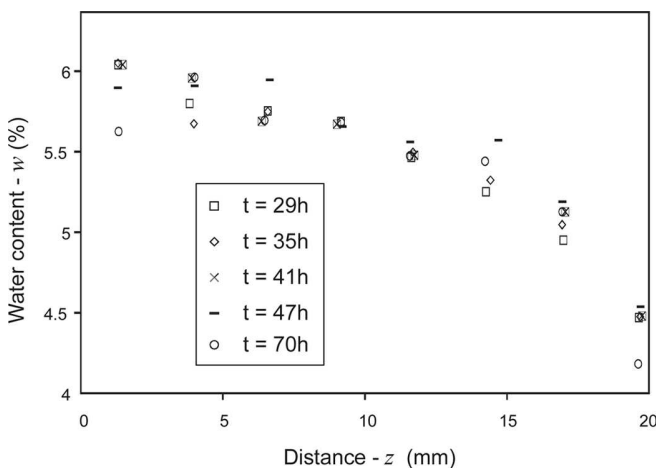


FIG. 5. First preliminary experiment: Evolution of the soil sample water content profiles in the saturated atmosphere ($RH = 100\%$).

Second Experiment

In this second stage, the same material is considered. The samples were compacted in three parts (A, B, and C) and assembled leaving a 1-mm air space between them (Fig. 6).^[11] They were placed in a drying atmosphere regulated at $T = 30^\circ\text{C}$ and $RH = 19.5\%$. The destructive measure consists in separating the three parts and weighing each of them. Thermocouples placed in each part did not reveal any significant temperature difference during one experiment. It can be seen in Fig. 7 that the drying of the central part A starts at the beginning of the experiment, whereas the soil in parts B and C was not yet in a hygroscopic state ($t < 45$ min).

This experiment shows that the liquid-phase flow is not the only mechanism involved during drying. Indeed, if this was the case, part A could not dry since the air space constitutes a liquid-phase discontinuity that prevents any liquid-phase flow. Therefore, the liquid water present inside the soil can only be extracted through vapor diffusion, which necessitates a liquid-gas phase change.

Based on the conclusions in the last section, it can be asserted that drying of the central part A can occur only if nonequilibrium exists between the vapor in the air spaces and the water at the surface of A. This implies that there is *not* liquid-vapor equilibrium throughout parts B and C.

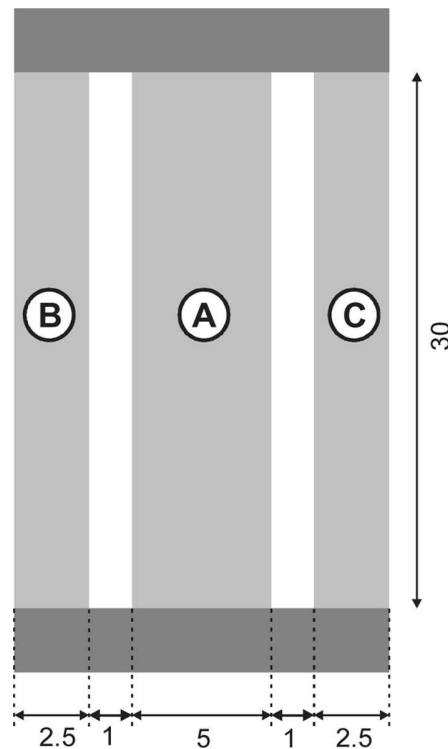


FIG. 6. Second preliminary experiment: Schematic view of the experimental device (dimensions are given in cm).

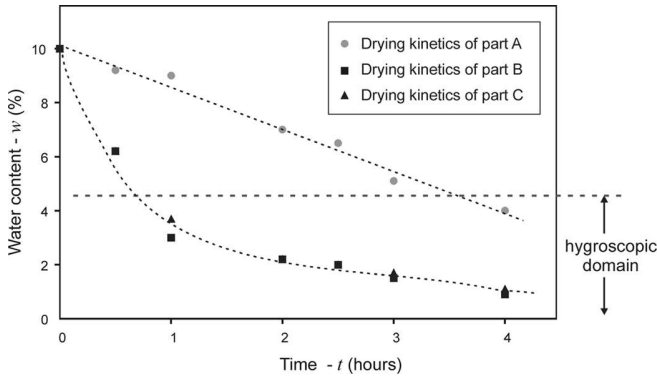


FIG. 7. Second preliminary experiment: Drying kinetics of the three parts, A, B, and C.

Thereby, even with the slow natural drying process observed in parts B and C, nonequilibrium situations are easily encountered.

These preliminary experiments led us to reconsider the local equilibrium assumption between the liquid water and its vapor. This hypothesis is discarded; therefore, a nonequilibrium liquid–gas vaporization law is introduced to describe the kinetics of the overall drying of a soil column. The next section focuses on the development of a water and vapor transport model including the phase change phenomenon.

WATER TRANSPORT IN A NONSATURATED SOIL

A natural soil can be idealized by a triphasic porous medium by considering a solid phase, a liquid phase, and a gaseous phase. Regarding the drying process, the gaseous phase consists of two components: dry air and water vapor. As discussed in the last section, the model proposed in this work relies on the two following assumptions:

- The liquid phase is adsorbed on the solid phase and immobile, meaning that liquid surface diffusion is not taken into account. Even if surface diffusion can be observed at the microscopic scale, the kinetics of such phenomenon becomes negligible when dealing with macroscopic transport problem.
- The total gas pressure is constant and uniform, since the convective transport in the gas phase is negligible. Actually, this means that the gas permeability is large enough to assume that any pressure gradient will be instantaneously equilibrated when compared to the other transport phenomena.

Therefore, two elementary phenomena are considered: liquid–gas phase change of water and vapor diffusion in the gas phase. Associated to these phenomena, the state variables are the water content w (%) defined as the ratio

between the apparent mass densities of liquid and solid and the vapor partial pressure in the gas phase P_v (Pa). Then, the mass balance for the liquid phase is written:

$$\frac{\partial}{\partial t} w = - \frac{J}{\rho_s} \quad (1)$$

while the mass balance for the vapor constituent in the gas phase is given by:

$$\eta_g \frac{\partial}{\partial t} P_v = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{vs} \frac{\partial}{\partial x} P_v \right) + \frac{R}{M} J \quad (2)$$

where ρ_s is the apparent mass density of the solid phase, η_g is the volume fraction of the gas phase, D_{vs} is the effective diffusion coefficient of vapor in the soil, R is the perfect gas constant, and M is the molar mass of water. The mass exchange term J ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) represents the rate of water phase change from the liquid to the gas phase.

From thermodynamic considerations, it can be shown that the volumetric rate of phase change J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) is proportional to the water chemical potential difference between the liquid and vapor states.^[12–17] A detailed development of this phase change theoretical relation has been given by Bénet et al.^[12] Thus, only the main results are recalled here. The phase change rate is expressed as a function of the vapor partial pressure by:

$$J = J_{eq} - L \frac{R}{M} \ln \frac{P_v}{P_{veq}} \quad (3)$$

It is written as the sum of an equilibrium part, J_{eq} , and a nonequilibrium part. The equilibrium part accounts for the phase change resulting from temperature variations while the liquid water remains in equilibrium with its vapor. For instance, it represents the water quantity that evaporates during a temperature rise to maintain the saturating vapor pressure in the gas phase. It generally relates to slow or quasi-static phenomena. On the contrary, the nonequilibrium part characterizes the response of the system to a nonequilibrium situation.^[12,13,15] This nonequilibrium results from a chemical potential difference between the liquid water and its vapor. However, it is better represented by a deflection of the vapor pressure P_v with respect to its equilibrium value P_{veq} . The vapor pressure at equilibrium P_{veq} is defined as the product of the saturating vapor pressure P_{vs} multiplied by the water activity a . Usually, the water activity is directly determined from the experimental sorption isotherm. In the theoretical law proposed (Eq. (3)), the ratio of the vapor partial pressure to its equilibrium value can be interpreted as the thermodynamic force that governs the phase change.

The phenomenological coefficient L (kg K s m^{-1}), introduced in this relation, should depend on the state variables, such as the water content w and the temperature T , and on the nature of the soil. This coefficient must be

determined experimentally and has been the focus of several works.^[12,13,15,17] An original experimental device has been developed for this purpose. It allows analyzing the return back to equilibrium of a soil sample subjected to nonequilibrium conditions. This nonequilibrium situation is caused by, first, extracting the gas phase of the soil sample and then replacing it by dry air, which results in a macroscopic thermodynamic nonequilibrium between the liquid phase and its vapor. Thus, the dependence of the phase change coefficient L on several physical variables, such as the temperature T , the water content w , the total gas pressure P_g , has been experimentally investigated.^[15,17] The influence of the nature of the liquid phase and of the texture of the soil has also been underlined.

From a large set of experimental data carried out in isothermal conditions with pure water in clayey silty sand, Lozano et al.^[17] have provided a complete model of the phase change coefficient. Its variations as functions of the water content and the vapor partial pressure are characterized by three coefficients (L_{eq} , k , r) through the following expressions:

$$\text{close to equilibrium: } r \leq \frac{P_v}{P_{veq}} \leq 1 \quad L = L_{eq} \quad (4)$$

$$\text{far from equilibrium: } 0 < \frac{P_v}{P_{veq}} < r \quad L = L_{eq} + k \left(r - \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (5)$$

The neighborhood of an equilibrium situation, i.e., when the vapor partial pressure P_v is close to its equilibrium value, corresponds to the validity domain of the linear thermodynamics of irreversible processes, and a constant phenomenological coefficient is observed. Outside of this domain, i.e., far from equilibrium, an affine dependence

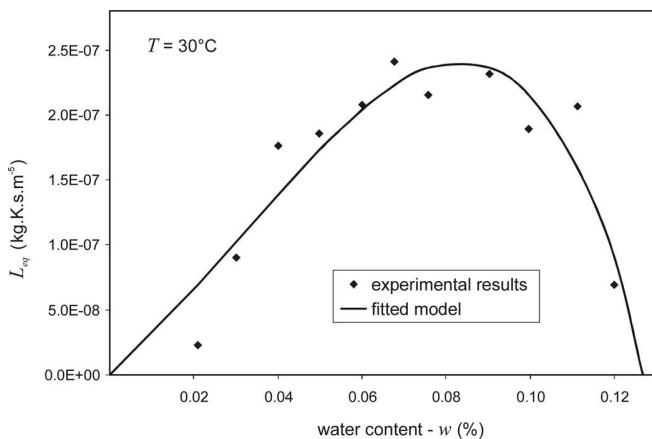


FIG. 8. Phase change model (Eqs. (3)–(5)): Variation of the phenomenological coefficient close to equilibrium L_{eq} as a function of the water content w at $T = 30^\circ\text{C}$.

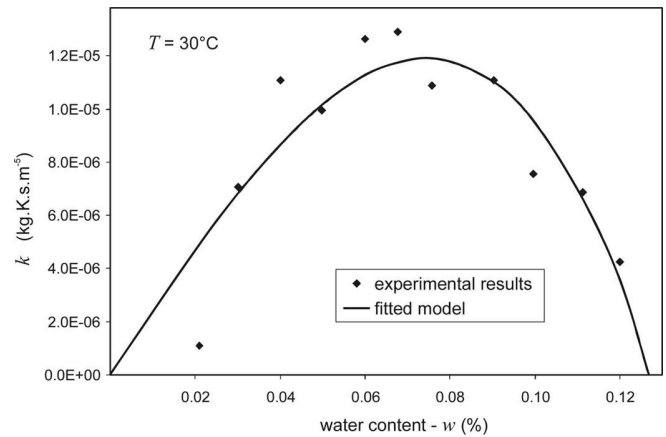


FIG. 9. Phase change model (Eqs. (3)–(5)): Variation of the parameter k as a function of the water content w at $T = 30^\circ\text{C}$.

on the vapor partial pressure is obtained, and the phase change rate is highly increased.

The influence of the water content w on the three parameters (L_{eq} , k , r) is presented in Figs. 8 to 10. Some bell-shaped curves are generally observed, where the maximum around 7% is roughly the upper limit of the hygroscopic domain. Above this maximum, the phase change rate decreases since the liquid–gas interface reduces. For water content greater than 12%, the gas phase is occluded and phase change cannot be activated. Below the maximum, when hygroscopic effects become predominant, the intensity of solid–liquid interactions increases in the adsorbed layers. The supplementary energy required for water desorption decreases the phase change rate, leading to lower values of the coefficient.

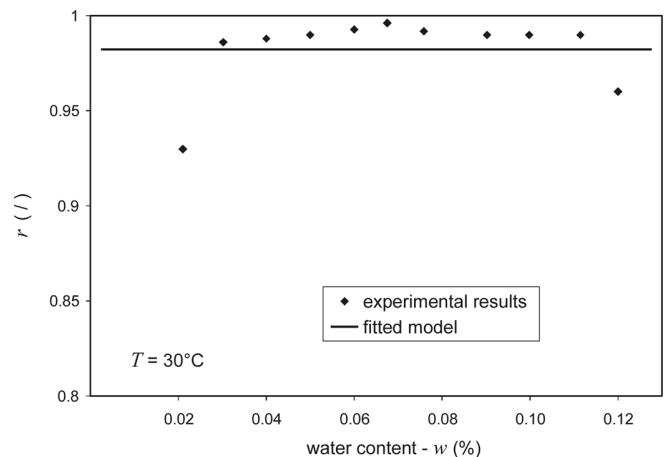


FIG. 10. Phase change model (Eqs. (3)–(5)): Variation of the transition criterion r as a function of the water content w at $T = 30^\circ\text{C}$.

Therefore, a complete two-equation model of water and vapor transport through a hygroscopic soil has been proposed. Using the physical characteristics identified on a centimetric-scale soil sample, numerical simulation will be compared to macroscopic experimental drying kinetics in the next section.

SELF-DRYING OF A SOIL AT LOW WATER CONTENT

In order to discuss the validity of our nonequilibrium assumption, the theoretical model presented in the last section will be used to analyze a natural drying kinetics. First, the drying experiments are described, then the numerical implementation is briefly presented, and finally the comparison and useful discussions are provided.

Experiments

The same material characterized in the last section is used to make the soil columns; i.e., a clayey silty sand with a real mass density of $\rho_s^* = 2650 \text{ kg m}^{-3}$. The wet soil was compacted in a PVC tube to reach a solid apparent mass density of $\rho_s = 1500 \text{ kg m}^{-3}$, which corresponds to a porosity of 43%. Sample dimensions were 10 cm in height and 8.14 cm in diameter. The upper surface is in contact with air, while the lower surface is hermetically closed. The initial water content of the soil is fixed at $w = 8\%$. Then, the soil samples are placed in a regulated drying atmosphere at controlled temperature $T = 30^\circ\text{C}$ and relative humidity $RH = 30\%$. Columns were weighed at regular time steps to determine the average water content leading to the drying kinetics plotted in Fig. 11. The nine experimental kinetics were achieved with a good reproducibility.^[8] For large times, an asymptotic water content is observed, $w = 2\%$, which corresponds to the equilibrium value given by the desorption isotherm.

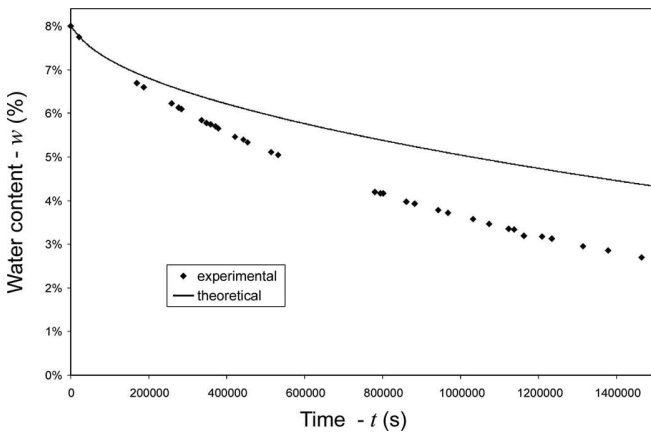


FIG. 11. Comparison of experimental kinetics and theoretical prediction for a 10-cm soil column in drying conditions ($RH = 30\%$).

Theoretical Model and Numerical Simulation

Since the temperature is controlled at $T = 30^\circ\text{C}$, the equilibrium phase change, J_{eq} , accounting for temperature variations can be discarded. Thus, the phase change relation (Eq. (3)) can be introduced in the two-equation model (Eqs. (1)–(2)) to obtain

$$\frac{\partial}{\partial t} w = L \frac{R}{\rho_s M} \ln \frac{P_v}{P_{veq}} \quad (6)$$

$$\eta_g \frac{\partial}{\partial t} P_v = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{vs} \frac{\partial}{\partial x} P_v \right) - L \frac{R^2}{M^2} \ln \frac{P_v}{P_{veq}} \quad (7)$$

where the phenomenological coefficient L nonlinearly depends on the variables w and P_v through the experimental correlations presented in Figs. 8 to 10. The equilibrium vapor pressure P_{veq} is calculated using the desorption isotherm curve given in Fig. 1.

$$P_{veq} = a(w) P_{vs}(T = 30^\circ\text{C}) \quad (8)$$

The gas volume fraction η_g will slightly increase as the water content w decreases by the following expression:

$$\eta_g = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_s} - w \frac{\rho_s}{\rho_l} \quad (9)$$

To take into account the soil tortuosity, the effective diffusion coefficient is weighted according to the expression proposed by Penman:^[18–20]

$$D_{vs} = 0.66 \eta_g D_{va} \quad (10)$$

where the diffusion coefficient of vapor in air at $T = 30^\circ\text{C}$ is $D_{va} = 2.62 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$.

For numerical simulation, these equations are discretized using a one-dimensional regular mesh, where the unknowns (w and P_v) are located at the center of grid blocks. Temporal integration is performed based on an implicit scheme to ensure numerical stability. This problem is highly nonlinear, mainly due to the complex dependence of the coefficient L on the unknowns w and P_v . Thus, a Newton-Raphson method ensures an accurate convergence for a moderate time step.

According to the experimental setup, the boundary conditions were a gas-phase no-flow condition on the lower surface of the sample,

$$\frac{\partial}{\partial t} P_v|_{z=0} = 0 \quad (11)$$

and a imposed vapor pressure on the upper surface corresponding to relative humidity, $RH = 30\%$, of the drying atmosphere

$$P_v|_{z=H} = RH \times P_{vs}(T = 30^\circ\text{C}) \quad (12)$$

The initial water content is imposed at $w = 8\%$, which corresponds to an initial equilibrium vapor pressure

given by

$$P_v|_{t=0} = P_{vs}(T = 30^\circ\text{C}) \quad \text{since the activity is } a(w = 8) = 1 \quad (13)$$

Eventually, the simulated kinetics is plotted in Fig. 11 for comparison. Associated discussions are provided in the next section.

RESULTS

While comparing the theoretical prediction with the experimental drying kinetics (Fig. 11), the agreement is not very acceptable. Indeed, estimated drying times are twice as large as those observed experimentally. However, this a priori conclusion should be reconsidered and discussed in detail.

First, it must be recalled that the comparison given here is done without any adjustable parameters or curve-fitting technique. Every physical characteristic has been determined using an independent experimental procedure. In particular, the effective diffusivity in soil is estimated through an empirical model (Eq. (10))^[18] that has not been validated in our case. Actually, the numerical drying kinetics is very sensitive to the value of this effective diffusivity. A higher diffusivity leads to some lower vapor pressure in the sample, which drastically enhances the water phase change based on Eq. (5). This parameter could have been adjusted from experimental kinetics to better suit the physical diffusion phenomenon. However, we prefer not to perform that estimation in order to fairly discuss our approach.

Secondly, the boundary condition numerically imposed (Eq. (12)) is practically difficult to maintain accurately. A local relative humidity transducer disposed on the surface should give some response. Moreover, with respect to the phase change phenomenon, the upper boundary layer (~ 5 mm) does not behave exactly the same as that present inside the sample. Indeed, destructive analyses of soil samples have shown a faster drying process of this upper layer. Further investigations are needed to improve this boundary condition and give some more valuable drying kinetics comparisons.

The cause of a macroscopic thermodynamic nonequilibrium has not yet been clearly established. However, the explanation should be sought at a smaller scale. A natural soil is an extremely heterogeneous medium at multiple scales. The clayey fraction creates some very fine porous aggregates (~ 0.1 μm) embedded in a larger heterogeneous structure made of sand grains (~ 100 μm).^[21] With clayey silt at low water content, a double-porosity structure is often encountered.^[22] Moreover, even with a small clayey fraction, 10% in our case, about 90% of the water is stored in the clayey structure. At equilibrium, the liquid water is adsorbed in this complex system by some mechanisms that

depend on the nature of the solid phase materials and their surface (clay, quartz, calcite, etc.).^[21] Thus, even if the second principle of thermodynamics imposes the uniformity of the water chemical potential in all its forms, its distribution should be very complex.

Any disturbance of this equilibrium by mass exchange with the environment will distort the uniformity of water chemical potential. This generally comes with temperature nonuniformities resulting from interface cooling. At the pore-scale, the reestablishment of equilibrium consists in the movement of liquid water, or vapor, from places with a high chemical potential to places with a low chemical potential. Local thermal transfers should also occur. These mechanisms are not instantaneous and the combination of them should account for the retardation times observed at the macroscopic scale.

Nevertheless, this experimental contribution shows that a nonequilibrium situation can be easily reached, even with the slow process of self-drying. In this case, the nature of the solid phase plays a predominant role since it strongly depends on the hygroscopic characteristics of the porous medium.

CONCLUSION

When dealing with water transport in soils, discarding the assumption of a macroscopic thermodynamic equilibrium between the liquid and its vapor leads to the consideration of a vapor partial pressure deviation with respect to the equilibrium. This requires two independent variables to describe the water state in a soil, the liquid water content, and the partial pressure of vapor. Therefore, the two associated mass balance equations are linked through a mass exchange term that represents the phase change phenomenon. A nonlinear behavior is experimentally observed as the phase change kinetics highly depends on the vapor partial pressure and on the liquid water content.

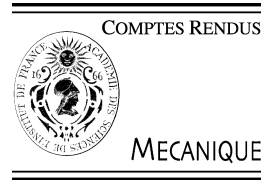
This point of view replies to the challenges raised by the preliminary experiments described at the beginning of this article. In some situations, and particularly with hygroscopic porous media, the local thermodynamic equilibrium assumption cannot be achieved. This could considerably modify the drying kinetics by emphasizing some different limiting processes.

The representation of a set of microscale phenomena using a unique macroscopic law corresponds to a classical upscaling approach. This point of view introduces some macroscopic coefficients that account for all the microscopic deviations from equilibrium. Nevertheless, the phenomenological approach proposed here relies on an experimental determination of macroscopic coefficients, since the whole complexity of natural porous media is taken into account.

REFERENCES

1. Schünder, E.U. Drying of porous material during the constant and the falling rate period: A critical review of existing hypotheses. *Drying Technology* **2004**, *22*, 1517–1532.
2. Whitaker, S. Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: A theory of drying. *Advances in Heat Transfer* **1977**, *13*, 119–203.
3. Moyne, C.; Perre, P. Processes related to drying. Part I. Theoretical model. *Drying Technology* **1991**, *9*, 1135–1152.
4. Perre, P.; Moyne, C. Processes related to drying. Part II. Use of the same model to solve transfers both in saturated and unsaturated porous media. *Drying Technology* **1991**, *9*, 1153–1179.
5. Couture, F.; Fabrie, P.; Puiggali, J.R. An alternative choice for the drying variables leading to a mathematically and physically well described problem. *Drying Technology* **1995**, *13*, 519–550.
6. Prat, M. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal* **2002**, *86*, 153–164.
7. Armstrong, J.; Frind, E.; McClellan, R. Non-equilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction. *Water Resources Research* **1994**, *30*, 355–368.
8. Chammari, A.; Naon, B.; Cherblanc, F.; Bénét, J.C. Transfert d'eau en sol aride avec changement de phase. *C. R. Mécanique* **2003**, *331*, 759–765.
9. Bénét, J.C.; Fras, G.; Jouanna, P. Changement de phase de l'eau dans un milieu poreux; Application à l'étude du séchage d'un grain poreux. *Euromech 194*, Nancy, France, July 2–5, 1985.
10. Saix, C.; Devillers, P.; El Youssoufi, S. Eléments de couplage thermo-mécanique dans la consolidation des sols non saturés. *Canadian Geotechnical Journal* **2000**, *37*, 1–10.
11. Fras, G. *Macroscopisation des transferts en milieux dispersés multiphasiques—Application à l'étude de l'interface entre un milieu poreux et une atmosphère séchante*; Ph.D. thesis, University Montpellier 2, France, 1989.
12. Bénét, J.C.; Jouanna, P. Phenomenological relation of phase change of water in a porous medium: Experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1982**, *25*, 1747–1754.
13. Bénét, J.-C.; Jouanna, P. Non équilibre thermodynamique dans les milieux poreux non saturés avec changement de phase. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1983**, *26*, 1585–1595.
14. Kuiken, G.D.C. *Thermodynamics for Irreversible Processes*; Wiley: Chichester, 1994.
15. Ruiz, T.; Bénét, J.C. Phase change in a heterogeneous medium: Comparison between the vaporisation of water and heptane in an unsaturated soil at two temperatures. *Transport in Porous Media* **2001**, *44*, 337–353.
16. Bedeaux, D.; Kjelstrup, S. Irreversible thermodynamics—A tool to describe phase transitions far from global equilibrium. *Chemical Engineering Science* **2004**, *59*, 109–118.
17. Lozano, A.L.; Cherblanc, F.; Cousin, B.; Bénét, J.C. Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils. *European Journal of Soil Science* **2008**.
18. Penman, H.L. Gas and vapour movement in soil. 1: The diffusion of vapour through porous solids. *Journal of Agricultural Science* **1940**, *30*, 437–462.
19. De Vries, D.A.; Kruger, A.J. On the value of the diffusion coefficient of water vapor in air. In *Proceedings of the International CNRS Conference, Transport Phenomena with Phase Change in Porous Media or Colloids*; CNRS, Eds., Paris, 1966; 18–20.
20. Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvent, Physical Properties and Methods of Purification*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
21. Mitchell, J.K. *Fundamentals of Soil Behaviour*; John Wiley & Sons: New York, 1993.
22. Delage, P.; Audiguier, M.; Cui, Y.J.; Howat, M. Microstructure of a compacted silty clay. *Canadian Geotechnical Journal* **1996**, *33*, 150–158.

- [A16] Cherblanc F., Boscus J. Bénét J.-C. (2008) Electro-osmosis in gel - Application to Agar-Agar, *Comptes Rendus de Mécanique*, vol. 336, 782–787.



Electro-osmosis in gels: Application to Agar-Agar

Fabien Cherblanc *, Jérôme Boscus, Jean-Claude Bénéte

Laboratoire de mécanique et génie civil, UMR CNRS 5508, Université Montpellier 2, CC 048, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

Received 17 April 2008; accepted 8 September 2008

Available online 10 October 2008

Presented by Michel Combarous

Abstract

Widely used in food- and bio-engineering as a reference material, Agar-Agar gel is the focus of an experimental investigation concerning the electro-osmosis phenomenon. After presenting the experimental methods, one trial is discussed in detail. A fair reproducibility of results is obtained, and the averaged electro-osmotic permeability is provided. This value lies in the range generally measured on various kind of soils, even if Agar-Agar gel does not share any micro-structural characteristics with soils.

To cite this article: *F. Cherblanc et al., C. R. Mecanique 336 (2008).*

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Résumé

Electro-osmose dans les gels : Application au gel d'Agar-Agar. Largement utilisé en bio-ingénierie comme un matériau modèle, le gel d'Agar-Agar est l'objet d'une étude expérimentale relative au phénomène d'électro-osmose. Après la présentation des méthodes expérimentales, un essai est discuté en détail. Une bonne reproductibilité des résultats est observée, et une valeur moyenne de la perméabilité électro-osmotique du gel d'Agar-Agar est proposée. Ce résultat est en accord avec la plage de valeurs mesurées sur une large gamme de géo-matériaux, même si les caractéristiques micro-structurales du gel d'Agar-Agar sont très éloignées de celles d'un sol. **Pour citer cet article :** *F. Cherblanc et al., C. R. Mecanique 336 (2008).*

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Porous media; Agar-Agar gel; electro-osmosis

Mots-clés : Milieu poreux ; gel d'Agar-Agar ; électro-osmose

1. Introduction

Many geological and biological media (clays, cartilages, . . .) exhibit swelling-shrinkage behaviour when submitted to hydraulic, electric or osmotic stresses. Since similar theoretical approaches are involved, the coupling between the mechanical behaviour and transport phenomena is of great interest in geomechanical and biomedical engineering [1]. The strains observed stem from liquid phase transport phenomena that take place in porous media (osmosis, electro-osmosis). These coupling effects observed at the macroscale generally results from the electrical interactions at the

* Corresponding author.

E-mail address: chb@lmgc.univ-montp2.fr (F. Cherblanc).

microscale [2]. The link between these two scales of description and the physical properties associated can be derived theoretically using an upscaling procedure [3], but also relies on a macroscopic experimental characterization since the microscopic quantities are hardly measurable.

When a porous medium saturated by an ionic solution exhibits some fixed electrical charges at the surface of the solid phase, the spatial distribution of ions and cations in the liquid phase is ruled by the electrical double layer theory [2]. If the fixed charges are negatives, excess mobile cations are required in the solution to ensure electroneutrality. When submitted to an external electric field, these excess mobile cations exert an additional momentum to the pore fluid that drives the liquid phase toward the cathode. This net movement of fluid relative to the solid structure under an imposed electric potential gradient is called electro-osmosis [4]. In practice, the electro-osmotic velocity is described at a macroscopic scale by

$$\mathbf{v}_L = -k_E \nabla \Phi \quad (1)$$

where \mathbf{v}_L is an averaged velocity also called Darcy's velocity or filtration velocity, and Φ is the electrical potential. The electro-osmotic permeability, k_E , characterizes the porous medium by relating the flux \mathbf{v}_L to the force $\nabla \Phi$. This relation can also be derived theoretically from the linear thermodynamics of irreversible processes (TIP) ideas [5]. Electro-osmotic permeability of soil has been widely investigated in the civil engineering area since some potential applications in hazardous waste management are based on electrokinetic phenomena [6,7]. For a large panel of soils, from clay to sand, the practical range of electro-osmotic permeability lies between 1×10^{-9} to $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, while the hydraulic permeability can range over 6 decades [2,8]. This makes it possible some interesting application in clays, since a pressure-induced liquid flow can hardly be obtained in such low-permeable medium. While geological porous media have received a great deal of attention, little results are available about gels. Thereby, this contribution presents an experimental investigation dealing with the electro-osmotic characterization of Agar-Agar gel.

2. Materials

Gels are usually assumed to be a cross-linked polymer-based network saturated with a liquid phase. The solid matrix ensures the gels holding excellent mechanical properties while the large water content makes it possible the transport of diffusive ions. Gels are able to convert the chemical, electrical and thermal energy to the mechanical energy easily, what makes them a very competitive candidate in the development of artificial muscles, sensors/actuators [9]. Their physical properties similar to articular cartilages account for their large use in tissue engineering [10].

Agar-Agar is typically a strong gelling component widely used in the food industry as a thickening agent (E406), a vegetarian gelatin substitute, or a clarifying agent in brewing. Agar is an unbranched polysaccharides extracted from the cell walls of some species of red algae or seaweed. It can be considered as an heterogeneous mixture of two classes of polysaccharides: agaropectin and agarose. Although both polysaccharides classes share the same galactose-based backbone, agaropectin is heavily modified with acidic side-groups, such as sulfate and pyruvate [11]. The neutral charge and lower degree of chemical complexity of agarose makes it less likely to interact with biomolecules, such as proteins. This confers to agarose the ability of being used as a culture medium for microbiological work and electrophoretic identification of proteins in DNA sampling.

Gel samples are prepared by dissolving dehydrated agar powder in hot water with a 7% mass ratio, and heating the solution at 90 °C to have an homogeneous and random distribution of agar molecules in the solution. Gelation occurs by cooling the agar solution to a temperature below the gelation point estimated around 45 °C [11]. In the widely accepted *double helix* model, agar chains are cross-linked to each other by forming a double helix of 1.9 nm pitch. The resulting 3D polymeric network has a microscopic characteristic length about 0.2 μm [12,13]. The final water content, measured by differential weighing after 48-hours drying at 105 °C, is 1300%. The solid structure exhibits some electrical negative charges resulting from the ionization of acidic groups carried by agaropectin chains; Agar-Agar is generally described as a polyelectrolyte gel. Consequently, Agar-Agar gel should be sensitive to electrokinetic phenomena, what is the scope of the next section dealing with the experimental characterization of the electro-osmotic permeability.

3. Experimental device

The complete experimental device is given in Fig. 1. The Agar-Agar gel sample (a) (64 mm diameter and 26 mm thick) is held between two parallels perforated Plexiglas plates (b) (64 mm diameter and 5 mm thick). These plates

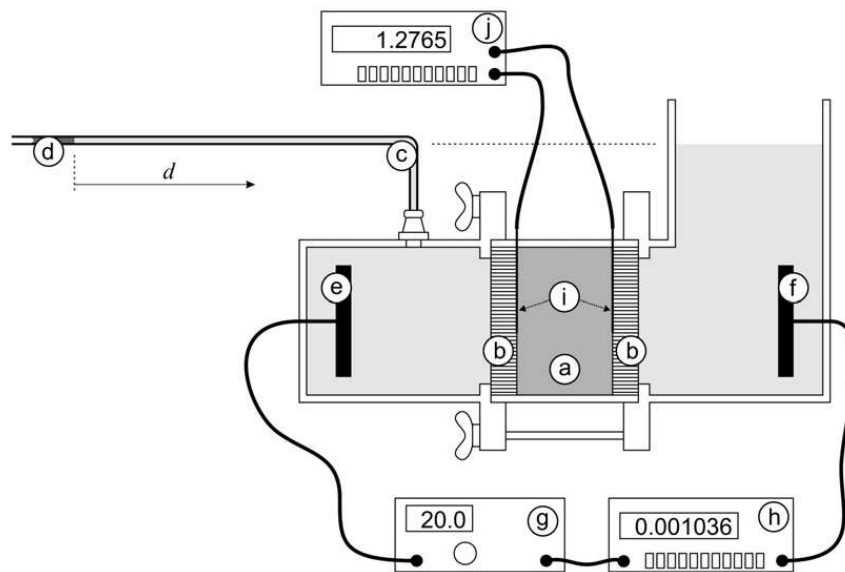


Fig. 1. Experimental device for the determination of the electro-osmotic permeability of Agar-Agar gel sample.

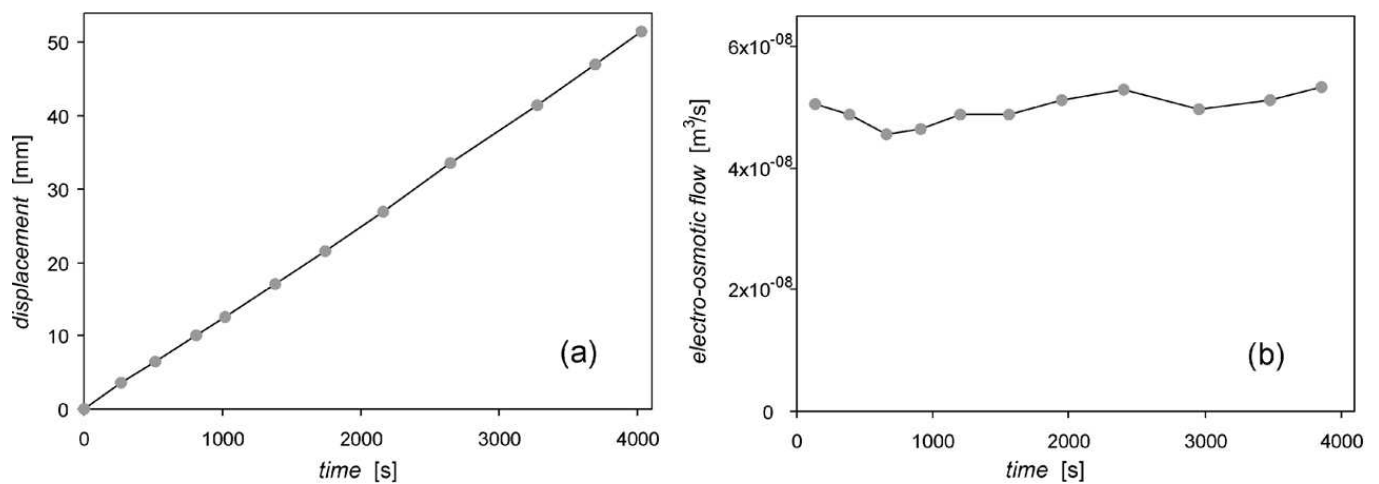


Fig. 2. Experimental results with a 26 mm thick sample submitted to a 10 V electrical potential difference: (a) oil bubble displacement as a function of time, (b) electro-osmotic flowrate through the sample as a function of time.

applied a slight axial compression stress on the gel sample to ensure the no-flow condition on the periphery. The whole system is saturated by pure distilled water.

The capillary tube on the left (c) is used to determine the water flow through the sample. A 4 mm diameter tube allows us to measure very low fluxes (Fig. 2) while the water evaporation is prevented by disposing an oil bubble on the left edge (d). The suction resulting from capillary effects at the water-oil interface is fairly negligible. For one experimental measure, the electro-osmotic flux in the sample causes an horizontal displacement, d , of water in the capillary tube less than 15 cm. This corresponds to a water rise in the right tank about 0.1 mm, which is not sufficient to create some pressure gradient discrepancies.

To impose an electrical potential gradient through the gel sample, two electrodes (anode on the left (e) and cathode on the right (f)) are immersed in each water tank. They are connected to a controlled voltage generator (g) via an amperometer (h). These electrodes are made of carbon cloth to take advantage of the inert characteristic of carbon with respect to water. A second electrical circuit is used to measure the effective electrical gradient. It is composed of two platinum electrodes (i), each of them is stuck between the porous plate and the sample. These electrodes are connected to a high impedance voltmeter (j).

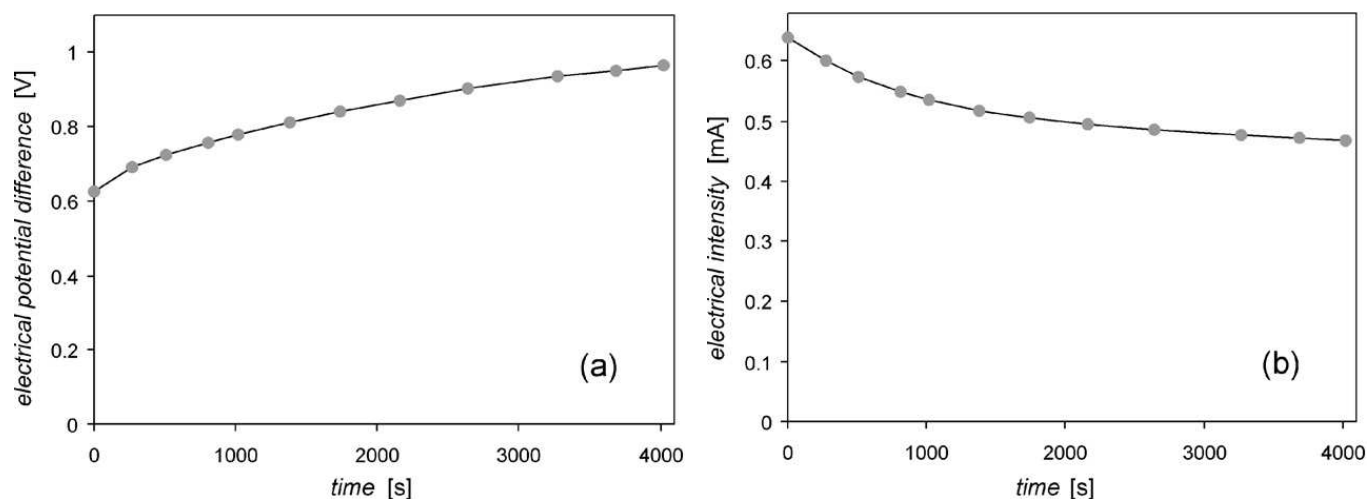


Fig. 3. Experimental results with a 26 mm thick sample submitted to a 10 V electrical potential difference: (a) electrical potential difference between both sides of the sample, (b) ionic current intensity through the sample.

The time required for one experimental measure is less than 1 hour, while the electrical intensity is always lower than 1 mA. Thus, the gas volume of oxygen produced by electrolysis at the anode is negligible and does not lead to some discrepancies while estimating the liquid flow rate through the sample.

The experimental procedure is relatively straightforward. Imposing an electrical potential difference between both electrodes (e)–(f) generates an electrical gradient inside the gel sample. The electro-osmotic flow produced is evaluated through the measure of the oil bubble displacement. Some experimental results are presented in the next section.

4. Results and discussion

With a 10 V potential difference applied between electrodes, the experimental measures are given below. The oil bubble displacement, d , is given in Fig. 2(a). Using a centered finite difference scheme, the corresponding water flow rate is computed in Fig. 2(b). The derivation operator amplifies the measurement errors, what explains the observed fluctuations. Anyway, a smoothed trend curve could easily be plotted inside the confidence intervals.

While the electrical potential difference applied between the carbon electrodes (e)–(f) is regulated at 10 V, the electrical potential difference effectively applied at the boundaries of the sample is measured using the platinum electrodes (i) (Fig. 3(a)). A slight increase was always observed. Indeed, due to the water electrolysis, water in the right tank gets acid, while it gets basic in the left tank; this increases the water electrical conductivity in both tanks. Thus, since the electrical dropdown gets lower in the tanks, the electrical difference applied between both sides of the sample is increasing. The electrical intensity, resulting from ionic transport in the liquid phase, is given in Fig. 3(b). A slight decrease is generally observed in early times. This corresponds to the establishment of the diffusive layer around the carbon electrodes.

Using Eq. (1), the electro-osmotic permeability k_E is calculated at each time step (Fig. 4). Except for the early times ($t < 1000$ s), the electro-osmotic permeability measured is fairly constant and can be approximated by $k_E = 1.52 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. This result validates the ability of this experimental procedure to determine the electro-osmotic permeability in gel. This procedure has been repeated by applying increasing electrical potential difference 10, 20 and 30 V on different gel samples. All the results are plotted in Fig. 5. One can note that the water velocity is a superficial velocity, since it is the flow rate divided by the sample cross-area. The electrical gradient corresponds to the electrical potential difference measured between platinum electrodes divided by the sample thickness. By averaging all the experimental measures, the resulting electro-osmotic permeability of Agar-Agar gel is

$$k_E = 1.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \quad (2)$$

The discrepancies observed between results are partly attributed to the differences of gel characteristics between samples. Indeed, the physical properties of Agar-Agar gel are very sensitive to the gelification process (temperature, heating time, cooling velocity, ...) [14], and the elaboration repeatability can hardly be achieved.

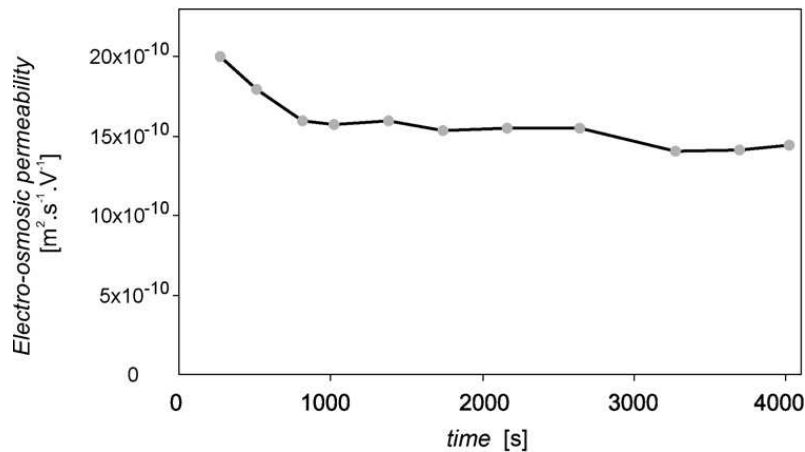


Fig. 4. Experimental results with a 26 mm thick sample submitted to a 10 V electrical potential difference: electro-osmosis permeability calculated using Eq. (1).

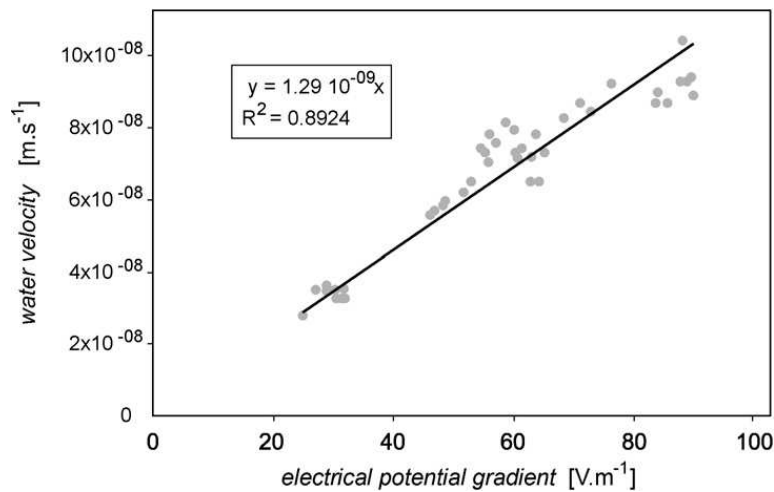


Fig. 5. Synthesis of all experimental results: water velocity through the gel samples versus the electrical potential gradient inside the samples. The equation of the trend line is given with its correlation factor.

As noted in the introduction, experimental values of the electro-osmotic conductivity is between 1×10^{-9} to $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for a broad range of soils, from clay to sand [2,8]. The electro-osmotic conductivity of Agar-Agar gel, k_E (Eq. (2)), also lies in this range, even if this material does not share any micro-structural characteristics with soils. It should be recalled that the liquid phase saturating the gel is distilled water, i.e., the only ionic solute results from the water dissociation ($[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$). It seems that this range of values would have an universal meaning which does not depend on the kind of porous media, the micro-structural geometry or the ionic concentration of the solution.

Based on the Helmholtz–Smoluchowski theory [15], the zeta-potential, ζ , can be deduced from the electro-osmotic permeability according to

$$\zeta = -\frac{\mu \tau^2}{\phi \varepsilon} k_E \tag{3}$$

where $\mu = 0.89 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is the dynamic viscosity of water, $\tau = 1.3$ is the tortuosity estimated from Lakatos et al., 2004 [16], $\phi = 0.96$ is the porosity, $\varepsilon = 6.90 \times 10^{-10} \text{ F m}^{-1}$ is the permittivity of water. In the case of Agar-Agar gel, this leads to $\zeta = -2.93 \times 10^{-3} \text{ V}$, which is about one order lower than the values measured with soils.

5. Conclusion

In food- and bio-engineering research, Agar-Agar gel is commonly used as a reference material to model the swelling/shrinking behaviour induced by hydraulic, electric or osmotic stresses. An experimental investigation dealing with the electro-osmotic characterization of Agar-Agar gel has been presented. The electro-osmotic phenomenon is described by a linear relation, widely used in geotechnical applications, which defines the electro-osmotic permeability. The experimental results show that the electro-osmotic permeability of Agar-Agar gel lies in the limited range usually observed on a large panel of soils, even if the micro-structural characteristics are really different.

References

- [1] J.M. Huyghe, S.C. Cowin, Preface on physicochemical and electromechanical interactions in porous media, *Transport in Porous Media* 50 (2003) 1–3.
- [2] J.K. Mitchell, *Fundamentals of Soil Behavior*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [3] C. Moyne, M. Murad, Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure, *International Journal of Solids and Structures* 39 (2002) 6159–6190.
- [4] L. Casagrande, Electro-osmosis in soils, *Géotechnique* 1 (1949) 159–177.
- [5] G.D.C. Kuiken, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [6] A.N. Alshawabkeh, Y.B. Acar, Electrokinetic Remediation. II: Theoretical Model, *Journal of Geotechnical Engineering* 122 (1996) 186–196.
- [7] J. Virkutyte, M. Sillanpää, P. Latostenmaa, Electrokinetic soil remediation—Critical overview, *Science of the Total Environment* 289 (2002) 97–121.
- [8] A.T. Yeung, S. Datla, Fundamentals formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil, *Canadian Geotechnical Journal* 32 (1995) 569–583.
- [9] J. Chen, G. Ma, Modelling deformation behaviour of polyelectrolyte gels under chemo-electro-mechanical coupling effects, *International Journal of Numerical Methods in Engineering* 68 (2006) 1052–1071.
- [10] W.Y. Gu, W.M. Lai, V.C. Mow, Transport of multi-electrolytes in charged hydrated biological soft tissues, *Transport in Porous Media* 34 (1999) 143–157.
- [11] K.C. Labropoulos, D.E. Niesz, S.C. Danforth, P.G. Kevrekidis, Dynamic rheology of agar gels: Theory and experiments. Part II. Gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model, *Carbohydrate Polymers* 50 (2002) 407–415.
- [12] I. Mrani, J.-C. Bénet, G. Fras, Z. Zrikem, Two dimensional simulation of dehydration of highly deformable gel: Moisture content, stress and strain fields, *Drying Technology* 15 (1997) 2165–2193.
- [13] N. Pernodet, M. Maaloum, B. Tinland, Pore size of agarose gels by atomic force microscopy, *Electrophoresis* 18 (1997) 55–58.
- [14] P. Aymard, D.R. Martin, K. Plucknett, T.J. Foster, A.H. Clark, I.T. Norton, Influence of thermal history on the structural and mechanical properties of agarose gels, *Biopolymers* 59 (2001) 131–144.
- [15] L.M. Vane, G.M. Zang, Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes, *Journal of Hazardous Materials* 55 (1997) 1–22.
- [16] I. Lakatos, J. Lakatos-Szabó, Diffusion of H^+ , H_2O and D_2O in polymer/silicate gels, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects* 246 (2004) 9–19.