

# Etude RMN de la répartition de nanoparticules lors du séchage d'un milieu poreux

E. KEITA, P. FAURE, S. RODTS, P. COUSSOT

Université Paris-est, Laboratoire Navier (UMR8205), ENCP-IFSTTAR-CNRS, 2 allée Kepler, Champs sur Marne

## Résumé :

*Le séchage d'un milieu poreux initialement saturé par une suspension colloïdale joue un rôle important dans de nombreux processus industriels ou naturels ; par exemple lors du transport de polluants dans les sols ou du colmatage des pores des matériaux de construction.*

*Le séchage d'un cylindre de billes compactées rempli de café permet de mettre en évidence le phénomène. A la fin du séchage, on observe un gradient de couleur en direction de la surface ainsi qu'une région blanche sans aucune particule au fond de l'échantillon. Ceci suggère que les particules ont été transportées vers la surface.*

*Pour mieux comprendre, nous effectuons la même expérience sur un système modèle (séparation d'échelle : billes de verre + nanoparticules monodisperses) avec une technique IRM nouvelle permettant de mesurer à la fois les distributions de liquide et de nanoparticules dans le milieu poreux non saturé. Nous observons la remontée des particules vers la surface libre (phénomène identique au café), alors que l'eau semble distribuée de façon homogène quand la saturation décroît. La vitesse de séchage diminue lorsque la zone de compaction des nanoparticules augmente.*

*Nous proposons un modèle simple prédisant la vitesse de séchage ainsi que la répartition finale des nanoparticules, en bonne accord avec les mesures ; ce qui valide notre compréhension des mécanismes physiques.*

## Abstract :

*Situation in which a porous medium filled with a suspension dries is extremely frequent in industry and nature; for example, in transport of pollutants through soils, clogging of building materials.*

*After drying a coffee suspension in a cylinder of packed beads a surprising concentration gradient appears. The initially black sample has finally shaded tones with darker regions around the sample free surface and white regions almost free of particles around the bottom. This suggests that they are transported with the liquid towards the free surface.*

*To understand the phenomenon, we perform the very same experiment on a model system (scale separation: glass beads + monodisperse nanoparticles) with a new MRI technique allowing to measure simultaneously liquid and nanoparticles distributions in a unsaturated porous medium. We observe the particles accumulation towards the free surface (similar to coffee); whereas water distribution remains homogenous as global saturation decreases.*

*We propose a simple model predicting the drying rate and the final particles distribution, in good agreement with measurements; this validates our understanding of the physics involves.*

**Mots clefs :** milieu poreux, séchage, RMN, colloïde, transport

## 1 Introduction

Le séchage d'un milieu poreux initialement saturé par une suspension est très fréquent dans l'industrie et la nature. Il joue un rôle important dans le transport des polluants dans les sols [1-2], la cristallisation de sels qui endommage les matériaux de construction [3-4], le bouchage des revêtements routiers [5] et la fertilité et

l'ouvrabilité des sols [6-7]. Cependant l'observation directe et la quantification des déplacements des colloïdes dans de telles conditions sont difficiles.

La dynamique des particules colloïdales lors du séchage de gouttes a été étudiée. En particulier il a été montré qu'un effet « tâche de café » est le résultat de l'accumulation des particules au niveau de la ligne de contact [8]. La progression du front de séchage a été directement observée dans des films épais de suspension colloïdale [9] et par le dépôt de colorant à l'endroit où le solvant s'évapore dans les milieux poreux [10]. En outre, il a été montré qu'à forte concentration, une phase solide se forme et peut flamber ou fissurer sous l'effet des forces capillaires [11-14], et que les modèles d'advection-diffusion prédisent bien l'accumulation des colloïdes dans les gouttes [15] ou du sel dans les milieux poreux [3-4].

Un fluide simple s'évapore d'un milieu poreux par une succession de régimes [16-17] : dans un premier temps le liquide se redistribue par effet capillaire [18] et ensuite un front de séchage pénètre le milieu. L'impact de la présence de solides en suspension dans le fluide n'a pas été pris en compte, en particulier parce qu'il est difficile d'obtenir des mesures précises de l'évolution de la phase colloïdale dans un milieu poreux. La RMN a été utilisée pour déterminer soit la distribution de l'eau [3-4, 19-22] soit la concentration en colloïdes [23]. Cependant une seule mesure n'est pas suffisante pour décrire la nature multiphasique d'un système colloïdale dans un milieu poreux. Nous étudions ici de tels systèmes à l'aide d'un nouveau protocole IRM qui nous permet d'observer simultanément la distribution en air, en liquide et en colloïdes dans une structure poreuse non-saturée. Nous montrons que le processus de séchage repose sur un phénomène général : la formation d'un front de compaction. Les particules migrent vers la surface libre et s'accumulent dans les films de liquide restants, ce qui conduit à un gradient de concentration sur la hauteur de l'échantillon. Enfin nous proposons un modèle simple qui prédit le taux de séchage et la distribution en particules.

## 2 Détermination de la concentration en colloïdes par IRM

Nous obtenons un système modèle en remplissant de café un cylindre de billes compactées. A la fin du séchage, on observe un gradient de couleur en direction de la surface ainsi qu'une région blanche sans aucune particule au fond de l'échantillon (FIG. 1). Les particules de café montent donc du bas vers le haut, suggérant le transport du liquide vers la surface libre.

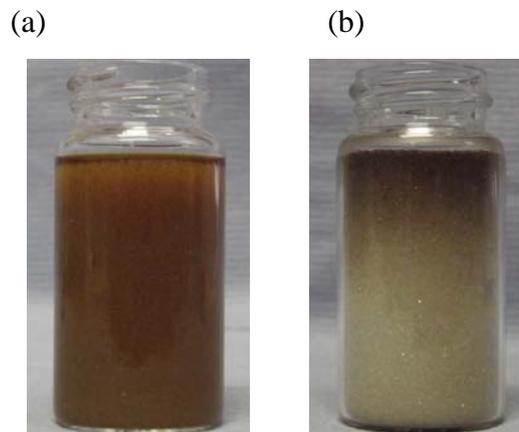


FIG. 1. Milieu poreux (billes de verre) initialement saturé de café (a), et après séchage (b).

Pour comprendre le phénomène nous réitérons cette expérience avec une suspension de nanoparticules monodisperses de silice (Ludox HS-40 diamètre : 20 nm) en suspension dans de l'eau, à des concentrations initiales ( $\psi_0$ ) entre 0 et 15%. Pendant le séchage nous mesurons la saturation locale en eau ( $\phi$ ) et la fraction volumique de particules dans le volume des pores  $\chi$ . Nous en déduisons la concentration de particules dans la suspension (eau + particules) :  $\psi = \chi / (\chi + \phi)$ .

Ces quantités sont calculées à partir de données IRM. La saturation en eau est mesurée à l'aide d'une séquence double écho (deux premiers échos d'une séquence CPMG [24-25] extrapolés exponentiellement pour prendre en compte la relaxation spin-spin). La concentration en particules est déterminée à partir du temps de relaxation spin-réseau déterminé par une série de profils spin-écho pondéré en T1. En effet la relaxation des échantillons est plus rapide que de l'eau en masse du fait de la présence des surfaces des billes et des particules. Le taux de relaxation  $R = 1/T_1$  est la somme des contributions individuelles de la

relaxation en masse et des relaxations aux interfaces eau/billes et eau/particules [26-27] comme cela a été observé pour les suspensions d'argile [28] et de ciment [29]. La relaxation par une surface s'écrit :  $R_{surface} = \rho S / \Omega$  avec  $S$  la surface de contact,  $\Omega$  le volume de fluide et  $\rho$  la relaxativité surfacique ; nous en déduisons le taux de relaxation pour notre système poreux non saturé :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{\rho s}{\phi} + \alpha \frac{\chi}{\phi} \quad (1)$$

$s$  est la surface mouillée par unité de volume de pore,  $\alpha$  est une constante de relaxativité des particules. Finalement, à partir des mesures de  $\phi$  et  $T_1$ , nous déterminons la distribution en particules  $\chi$ .

### 3 Front de compaction et rééquilibrage capillaire

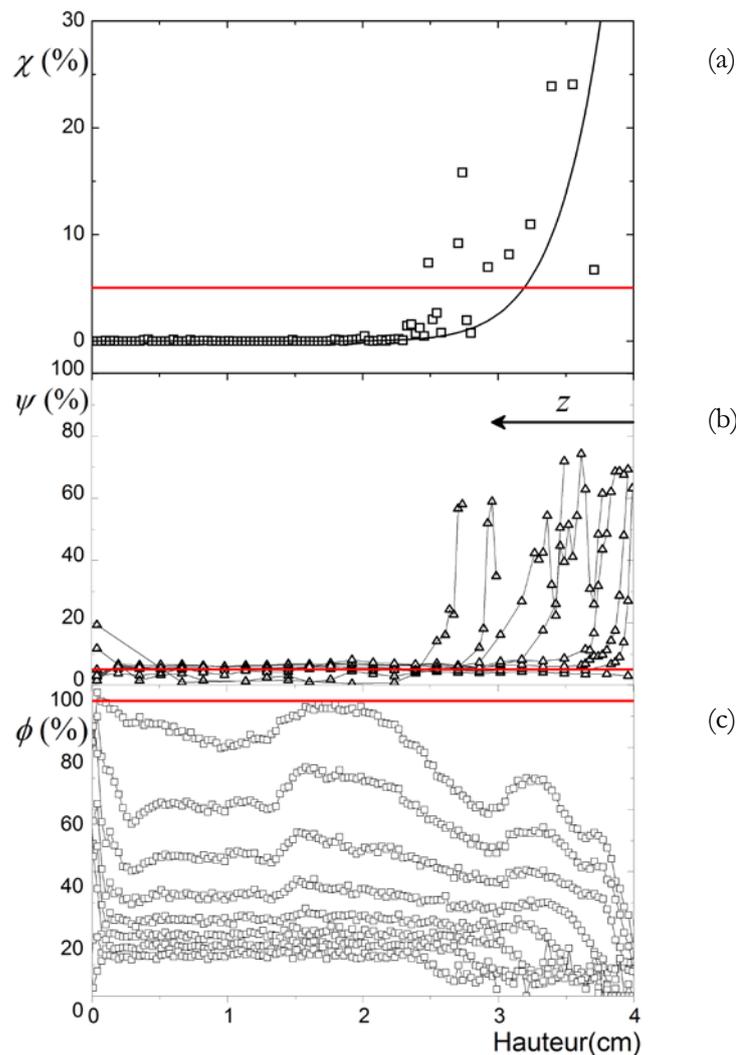


FIG.2. Séchage d'un milieu poreux (billes de verres) initialement saturé d'une suspension colloïdale à 5% de particules. Le séchage se fait par le haut de l'échantillon (droite). (a) Distribution de particules après séchage (la ligne noire correspond au modèle section 3). (b) concentration en colloïdes dans le liquide et (c) distribution de l'eau. (b,c) représentent un profil toutes les 10 heures. Les lignes rouges sont l'état initial.

Initialement les particules sont réparties de façon homogène, après séchage leur distribution est très hétérogène (FIG. 2a) : malgré la dispersion des données, on note que  $\chi$  est proche de zéro dans le bas de l'échantillon et ceci sur une longueur significative puis augmente vers des valeurs supérieures à la

concentration initiale près de la surface de l'échantillon. Cette distribution est qualitativement similaire à celle observée dans le café, confortant le caractère général du phénomène pour des particules colloïdales variées.

Un tel résultat est particulièrement inattendu, si on pense qu'au cours du séchage les particules restent en suspension dans les films d'eau restants, probablement au fond de l'échantillon. En réalité ce procédé requiert une diffusion des particules plus rapide que le séchage. Si ces deux phénomènes peuvent être comparables pour les solutions de sel [3-4], ce n'est pas le cas pour des particules. Nous pouvons exprimer le taux de séchage sous la forme d'une vitesse  $V = (1/\rho_0 S_0) dm/dt$ , où  $m$  est la masse totale,  $\rho_0$  la densité du liquide et  $S_0$  la surface de l'échantillon ; et la vitesse caractéristique de diffusion d'une particule sur la hauteur de l'échantillon ( $H$ )  $V_d = k_B T / \pi \mu R H$ , avec  $\mu$  la viscosité,  $R$  le rayon des particules,  $k_B$  la constante de Boltzmann and  $T$  la température.  $V_d \approx 3 \cdot 10^{-9}$  m.s<sup>-1</sup> alors que dans nos expériences  $V$  varie entre  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup> et  $10^{-8}$  m.s<sup>-1</sup>. Nous sommes donc dans le régime advectif [3-4] : lorsque le liquide s'évapore, les particules n'ont pas le temps de se redistribuer dans le liquide restant.

Pour comprendre la distribution des particules, il est instructif de regarder l'évolution de la concentration en particules dans la phase liquide.  $\psi$  reste relativement égale à la concentration initiale ( $\psi_0$ ) dans le bas de l'échantillon, alors qu'en haut elle devient supérieure à 60% dans une région de plus en plus grande (FIG. 2b). Une telle valeur est proche de la compaction maximum pour des sphères uniformes. Ainsi le processus développe un front de compaction progressant dans l'échantillon. Il faut noter que dans cette région les pores ne sont pas saturés, seul le volume restant de liquide est rempli par les particules.

Dans la partie non compactée, la saturation en eau reste uniforme à un niveau diminuant avec le séchage et l'avancée du front (FIG. 2c). Un tel effet est observé lors du séchage d'un milieu poreux saturé par un fluide simple [3-5, 30, 31]. Il est associé au rééquilibrage engendré par les forces capillaires qui conduisent à l'écoulement de fluide vers la surface. Ce phénomène conduit l'eau à s'écouler sous l'action de la pression capillaire ( $\gamma/a$ , avec  $\gamma$  la tension de surface et  $a$  le rayon des pores) à travers des canaux proportionnels à  $a$ , nous pouvons à nouveau déterminer une vitesse  $V_f = \beta \gamma a / \mu H$  où  $H$  est la hauteur de l'échantillon,  $\beta$  de l'ordre de 0.002 est un coefficient relatif à la structure du réseau d'eau [16]. Ainsi  $V_f$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  m.s<sup>-1</sup>, ce qui est beaucoup plus rapide que la vitesse de séchage. Dans notre cas, le rééquilibrage capillaire est dominant dans la région liquide, tant que la saturation n'est pas trop faible. Dans la région compactée, les pores sont plus petits, rendant le procédé inopérant.

#### 4 Modèle de séchage de colloïdes en milieu poreux

Nous pouvons décrire le procédé ainsi : les particules sont transportées par le fluide qui est drainé vers la surface par les forces capillaires, elles s'y accumulent et forment un front de compaction. L'évaporation se fait maintenant sous cette zone, ce qui explique la diminution de la vitesse de séchage (FIG. 3).

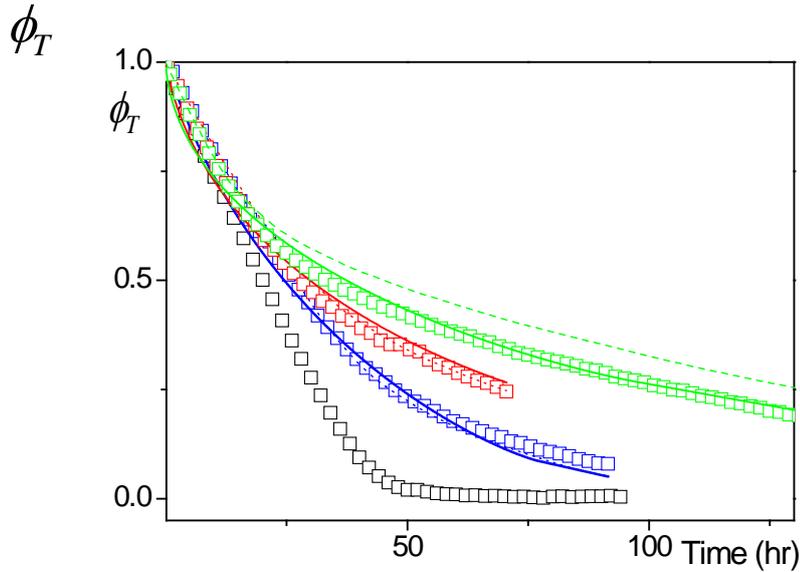


FIG. 3. Saturation en eau en fonction du temps : noir - eau pure, bleu - 5% de particules en suspension, rouge - 10 %, vert 15%. Les lignes pointillées correspondent au modèle basé sur la mesure du front de compaction, les lignes continues au modèle complet.

Nous pouvons mesurer la taille du front de compaction ( $z$ , voir FIG. 2b) et vérifier que le taux de séchage vérifie bien l'équation de diffusion [16]  $J \approx D_{eff} n_{sat} / (\delta + z)$ , où  $D_{eff}$  est la diffusion effective de la vapeur d'eau dans le réseau d'air,  $n_{sat}$  la densité de vapeur saturante et  $\delta$  la longueur de diffusion équivalente initiale. Nous calculons le taux de séchage et l'évolution de la saturation en eau. Pour une faible concentration de particules, la région compactée remplit moins de 15% du volume des pores (voir FIG. 2a), nous considérons la porosité constante et ainsi  $D_{eff} = \omega D_{water}$  avec  $D_{water} = 2.710^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce modèle est en accord avec les données, ce qui confirme la validité physique de notre procédé (lignes pointillées FIG. 3).

Nous pouvons maintenant modéliser complètement le processus et prédire l'évolution du taux de séchage et la distribution de particules finales. Les particules, marqueurs du fluide lorsqu'elle sont en suspension, se compactent à  $\psi_m \approx 60\%$ . La croissance de la zone compactée est  $\psi_0 (1 - \psi_0) J = \phi (\psi_m - \psi_0) \omega \dot{z}$ . En même temps, la partie basse de l'échantillon se désature uniformément :  $(1 - \psi_0) J = -(H - z) \omega \dot{\phi}$ . En égalisant  $J$  dans les deux équations, on obtient la relation entre la saturation et l'avancée de la zone de compaction, ce qui nous permet d'obtenir la distribution finale de particules  $\chi_{final}(z) = \psi_m (1 - z/H)^{(\psi_m - \psi_0)/\psi_0}$ . Notons qu'elle en dépend pas de l'historique de séchage (ligne de FIG. 2b). Nous résolvons numériquement les deux équations différentielles couplées pour prédire le taux de séchage. Le modèle est en très bon accord avec les données (ligne de FIG. 3), ce qui confirme le mécanisme à l'œuvre. Cette méthode pourra être une technique de contrôle de séchage des milieux poreux en introduisant une fraction volumique de particules.

## Références

- [1] Helmig R., Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface, Springer, 1997.
- [2] Michel E., Majdalani S. et Di-Pietro L., How Differential Capillary Stresses Promote Particle Mobilization in Macroporous Soils : A Novel Conceptual Model, Vadose Zone Journal 9, 307, 2010.
- [3] Puyate Y., Lawrence C., Buenfeld N. and McLoughlin I., Chloride transport models for wick action in concrete at large Peclet number, Physics of Fluids, 10, 566, 1998.
- [4] Pel L., Huinink H., Kopinga K., v. Hees R. and Adan O., Efflorescence pathway diagram: understanding salt weathering, Construction and Building Materials 18, 309, 2004.

- [5] Gauthier C., Nadji D. and Coussot P., Mouvements capillaires durant le séchage d'une pâte granulaire, *C. R. Acad. Sci. Paris* 326, 767, 1998.
- [6] Alramahi B., Alshibli K. and Fratta D., Effect of Fine Particle Migration on the Small-Strain Stiffness of Unsaturated Soils, *J. of geotechnical and geoenvironmental* 136, 620, 2010.
- [7] Vendelboe A et al., Colloid release from soil aggregates: Application of laser diffraction, *Vadose Zone Journal* 11, 0070, 2012.
- [8] Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R, Witten T.A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, 389, 827, 1997.
- [9] Li J. et al., Drying dip-coated colloidal films, *Langmuir* 28, 200, 2012.
- [10] Shokri N., Lehmann P., Or D., Effects of hydrophobic layers on evaporation from porous media, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L19407, 2008.
- [11] Marín A. G., Gelderblom H., Lohse D. and Snoeijer J. H., Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains, *Phys. Rev. Lett.* 107, 085502, 2011.
- [12] Pauchard L. and Allain C., Buckling instability induced by polymer solution drying, *Europhys. Lett.* 62, 897, 2003.
- [13] Dufresne E.R. et al., Flow and fracture in drying nanoparticle suspensions, *Phys. Rev. Lett.* 91, 224501, 2003.
- [14] Tsapis N., Dufresne E. R., Sinha S. S., Riera C. S., Hutchinson J.W., Mahadevan L., and Weitz D. A., Onset of buckling in drying droplets of colloidal suspensions, *Phys. Rev. Lett.* 94, 018302, 2005.
- [15] Merlin A. et al., Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals, *Soft Matter* 8, 3526, 2012.
- [16] Coussot P., Scaling approach of the convective drying of a porous medium, *Eur. Ph. J. B* 15, 557, 2000.
- [17] Yiotis A. G., Boudouvis A. G., Stubos A. K., Tsimpanogiannis I. N. et Yortsos Y. C., Effect of liquid films on the isothermal drying of porous media, *Phys. Rev. E* 68, 037303, 2003.
- [18] Xu L. et al., Dynamics of drying in 3D porous media, *Phys. Rev. Lett.* 101, 094502 (2008).
- [19] Shahidzadeh-Bonn N., Tournie A., Bichon S. et al., Effect of wetting on the dynamics of drainage in porous media, *Transport in Porous Media* 56, 209, (2004)
- [20] McDonald P. J., Korb J.-P., Mitchell J. and Monteilhet L., Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: a two-dimensional NMR relaxation study, *Phys. Rev. E* 72, 011409 (2005)
- [21] Salamanca J. M. et al., Lateral drying in thick films of waterborne colloidal particles, *Langmuir* 17, 3202, 2001.
- [22] Mizuguchi T., Nishimoto A., Kitsunozaki S., Yamazaki Y., Aoki I., Directional crack propagation of granular water systems, *Phys. Rev. E* 71, 056122, 2005.
- [23] Trueman R. E. et al. Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Experimental Investigations, *Langmuir* 28, 3420, 2012.
- [24] Carr H. and Purcell E., Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments, *Physical Review* 94, 630, 1954.
- [25] Meiboom S. and Gill D., Modified spin - echo method for measuring nuclear relaxation times, *Review of Scientific Instruments* 29, 688, 1958.
- [26] Brownstein K. and Tarr C., Diffusion as an explanation of observed NMR behavior of water absorbed on wood, *Phys. Rev. A* 19, 2446, 1979.
- [27] Brownstein K. and Tarr C., Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, *J. of Magnetic Resonance* 26, 17, 1977.
- [28] Dvinskikh S.V., Szutkowski K., Furó I., MRI profiles over very wide concentration ranges: application to swelling of a bentonite clay, *J. of Magnetic Resonance* 198, 146, 2009.
- [29] Faure P. F. and Rodts S., Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes, *Magnetic Resonance Imaging* 26, 1183, 2008.
- [30] Shahidzadeh-Bonn N., Azouni A. and Coussot P., Effect of wetting properties on the kinetics of drying of porous media, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 112101, 2007.
- [31] Faure P. and Coussot P., Drying of a model soil, *Phys. Rev. E* 82, 036303, 2010.