

Modélisation des hystérésis de sorption dans les matériaux hygroscopiques

Seddik Merakeb *, Frédéric Dubois, Christophe Petit

Université de Limoges, Laboratoire de mécanique modélisation des matériaux et structures du génie civil, Centre universitaire d'Egletons, 19300 Egletons, France

Reçu le 7 novembre 2007 ; accepté le 24 décembre 2008

Disponible sur Internet le 12 février 2009

Présenté par Michel Combarneus

Résumé

Ce travail propose un modèle analytique d'adsorption/désorption, dans un matériau hygroscopique, qui dérive d'une étude thermodynamique de l'équilibre de phase de l'eau libre avec sa pression de vapeur saturante. Le modèle présente les aspects liés aux hystérésis et aux phénomènes cycliques de variation aléatoire de l'humidité de l'ambient. Les isothermes de sorption traduisent l'équilibre de phase de l'eau liée au matériau avec la pression de vapeur de l'environnement. Ce modèle permet de calculer l'équilibre pour des variations totales ou partielles de l'humidité relative, et ce, dans des conditions de température variable. Des simulations numériques concordent convenablement avec des résultats expérimentaux. **Pour citer cet article : S. Merakeb et al., C. R. Mecanique 337 (2009).**

© 2009 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Modeling sorption hysteresis in hygroscopic materials. This article deals with a sorption/desorption model in a hygroscopic material which is derived of the thermodynamic study of the phase equilibrium between the free water and its saturated vapor pressure. This model presents the hysteresis and cyclic variation aspects of the environment relative humidity. The sorption isotherm traduces the explanation of the equilibrium between the bound water phase in the material and the vapor pressure in the environment. This model allows expressing partial variation in the relative humidity domain under variable temperature. A good fitting is obtained with experimental results. **To cite this article: S. Merakeb et al., C. R. Mecanique 337 (2009).**

© 2009 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Transferts thermiques ; Équilibre hygroscopique ; Isotherme de sorption ; Hystérésis ; Teneur en eau

Keywords: Heat transfer; Hygroscopic equilibrium; Sorption isotherm; Hysteresis; Moisture content

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : seddik.merakeb@unilim.fr (S. Merakeb).

Abridged English version

The heat and mass transfers observed in hygroscopic material induce shrinkage and swelling effects. Mechanical properties of lumber are strongly dependent on moisture content and this reliance is accentuated by variations of climatic environment. Today, several works deal with the mechano-sorptive effects in wood due to temperature and relative humidity variations [1]. Also, Toratti and Svensson [7] have presented an experimental study about wood specimen loaded by different patterns of humidity cycles. In order to obtain a separating of hygromechanic effects, an efficient modeling must be developed for the real evolution of the moisture content in the material, by taking into account hysteresis phenomena.

In this context, many studies have been developed upon moisture content evolution versus time [4]. These models employ boundary conditions which traduce an instable equilibrium between the environment properties (temperature and relative humidity) and the moisture content in wood surface vicinity. In this context, several analytical models have been proposed. Other models are based on the multilayered adsorption [5,6]. Several studies show a hysteresis during sorption and desorption phases. All these models allow modeling the hysteresis curve for the complete scale of relative humidity variations (0–100%) [8]. However, they are not effective to model a partial cycle of relative humidity included, for example, between 30%HR and 70%HR. Indeed, timber constructions, temperature and relative humidity can follow random variations inducing a moisture content variation with different ranges. Several models describe the sorption isotherm as a relative humidity function. The hysteresis phenomenon is introduced with the description of two hygroscopic equilibrium curves (the former for adsorption and the latter for desorption).

This paper deals with a thermodynamic approach based on the balance equation between the different phases (solid, liquid and gaseous) and their transformations for the bounded water in wood. Moreover, it is necessary to assume a fourth phase named bounded water. It can be characterized by a specific thermodynamic state which is defined as a function of moisture content state [3].

1. Introduction

Un grand nombre de matériaux hygroscopiques ont un état hydrique qui dépend des conditions climatiques (humidité et température) de l'environnement dans lequel ils évoluent. Si nous prenons en exemple le matériau bois ou les fibres de carbone, leurs propriétés mécaniques peuvent fortement varier avec les conditions climatiques. Le calcul des structures mécaniques en bois nécessite donc une meilleure estimation de l'état hydrique pour une connaissance suffisante de ses propriétés mécaniques.

Jusqu'à présent, l'étude du comportement mécanique du bois, dont l'état hydrique varie, a donné lieu à une multitude d'investigations expérimentales et d'approches différentes dont les plus importantes sont la mécano-sorption qui est un couplage entre état hydrique et comportement mécanique dépendant du temps [1]. Or, pour pouvoir isoler efficacement les effets des couplages hydriques et mécaniques, il est nécessaire de pouvoir simuler précisément l'évolution de la teneur en eau et donc d'introduire le phénomène d'hystérésis.

Physiquement, l'hygroscopie définit l'équilibre de l'eau liée dans le matériau avec sa pression de vapeur, sachant que le domaine d'étude est le domaine hygroscopique limité à une teneur en eau maximale correspondant à un équilibre lorsque l'activité de l'air avoisine les 100 % d'humidité relative.

Afin de mieux décrire l'interaction matériau-environnement, nous proposons le développement d'un modèle d'isotherme d'adsorption/désorption basé sur une approche thermodynamique de l'équilibre de phases de l'eau.

2. Approche thermodynamique

Pour comprendre comment s'installe l'équilibre hygroscopique entre le matériau et son environnement, nous pouvons nous appuyer sur la représentation schématique de la Fig. 1. La différence entre l'eau libre et l'eau liée est l'interaction physique, et non pas chimique, avec le matériau.

Dans l'enceinte de gauche, l'adsorption et la désorption de l'eau liée correspondent respectivement à la vaporisation et la condensation de l'eau libre. De plus, ces deux phases sont en équilibre avec leurs pressions de vapeur, P_s et P_v . Cependant, la quantité d'eau libre dans l'enceinte n'influe pas sur l'équilibre de vapeur saturante. Cet équilibre indifférent est dû à la chaleur latente de vaporisation de l'eau libre qui reste constante. Par contre, dans l'enceinte de droite, la pression de vapeur P_v est liée à l'état hydrique du matériau. La chaleur de sorption à l'équilibre varie alors

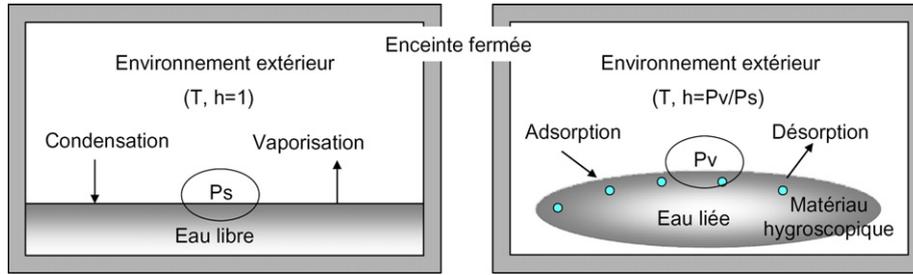


Fig. 1. Equilibre monovalent et hygroscopique de l'eau libre et liée avec l'air extérieur.

Fig. 1. Monovalent and hygroscopic equilibria between free water and water associated to the surrounding air.

en fonction de cette pression de vapeur et donc de l'état hydrique du matériau. Cette pression de vapeur, à l'équilibre hygroscopique, est inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau libre car la chaleur de vaporisation de cette dernière est inférieure à celle de l'eau liée.

2.1. Equilibre monovalent de l'eau liquide avec sa pression de vapeur

La chaleur latente de vaporisation de l'eau traduit une énergie de liaison des molécules nécessaire à l'existence de la phase liquide. Cependant, certaines de ces molécules d'eau parviennent à franchir la barrière énergétique qui les maintient collées les unes aux autres : il s'agit du phénomène de vaporisation. Il se produit jusqu'à ce que la masse d'eau se mette en équilibre hygrométrique avec l'environnement. Ce dernier se caractérise par une pression de vapeur saturante P_s dépendant de la température T et de la chaleur latente de vaporisation L . Cette relation est donnée par la formule de Clapeyron [2] :

$$L = \frac{RT^2}{MP_s} \frac{dP_s}{dT} = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln P_s)}{dT} \quad (1)$$

M est la masse molaire de l'eau (18 g/mole) et R la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol K). Cependant, le niveau énergétique, de l'eau liée inférieur à celui de l'eau libre, traduit un équilibre de pression de vapeur inférieur. Par analogie avec l'équation (1), la relation entre la pression de vapeur P_v de l'eau liée et sa chaleur de vaporisation L' peut être déduite par :

$$L' = \frac{RT^2}{MP_v} \frac{dP_v}{dT} = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln P_v)}{dT} \quad (2)$$

Dans la relation (2), la chaleur molaire de vaporisation L' est égale à celle de l'eau libre à laquelle on ajoute la chaleur de sorption. En effectuant la soustraction des équations (1) et (2), nous obtenons la relation suivante :

$$\Delta H_s = L' - L = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d \ln h}{dT}, \quad \text{avec } h = \frac{P_v}{P_s} \quad \text{humidité relative} \quad (3)$$

Cette relation met en évidence la dépendance entre l'enthalpie molaire ΔH_s (qui n'est autre que la chaleur de sorption) et l'humidité relative h . Cette grandeur peut être assimilée à un potentiel chimique d'une espèce en équilibre dont l'expression dépend d'une fonction d'état. D'un point de vue physique, le matériau peut être assimilé à un puits d'énergie potentiel dont le minimum correspond à une teneur en eau nulle.

Lorsque les potentiels chimiques des deux espèces s'égalisent, l'équilibre s'installe. La vitesse d'évaporation de l'eau liquide se confond avec la vitesse de condensation de la vapeur d'eau. Ainsi, le potentiel chimique de la vapeur d'eau est égal à l'enthalpie molaire de cette vapeur considérée comme un gaz parfait :

$$\Delta H_s = RT \ln(h) + H_s, \quad \text{où } H_s \text{ est l'enthalpie de référence} \quad (4)$$

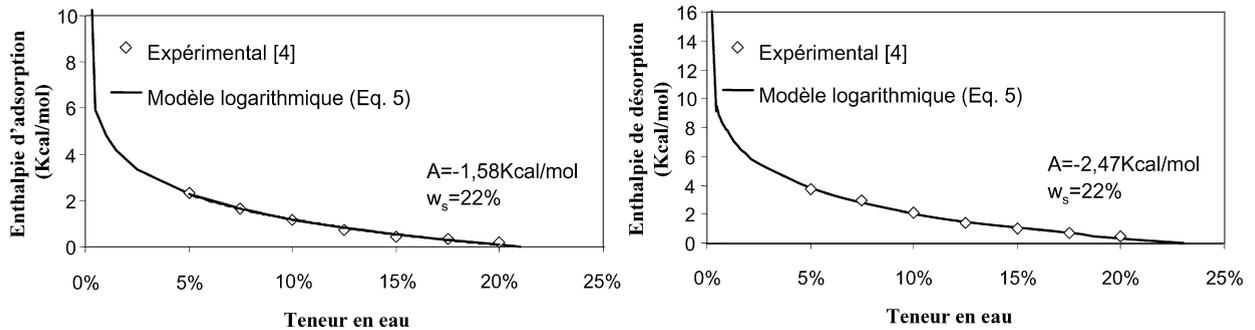


Fig. 2. Enthalpie d'adsorption et de désorption en fonction de la teneur en eau.

Fig. 2. Adsorption and desorption enthalpy as functions of water content.

2.2. Chaleur de sorption

Afin d'exprimer la teneur en eau w en fonction de l'humidité relative h , il est nécessaire d'établir une corrélation entre l'enthalpie molaire ΔH_s et w . La relation qui permet de lier les deux variables d'état peut se résumer à l'expression suivante :

$$\Delta H_s = A \ln\left(\frac{w}{w_s}\right) \quad (5)$$

w_s est la teneur en eau maximale (pour une température fixée). A est une constante liée à la chaleur molaire totale de mouillage. Le choix de la forme (5) répond à deux observations physiques. Lorsque l'humidité relative tend vers 0, l'énergie nécessaire à extraire les molécules d'eau liée (chaleur de sorption) tend vers l'infini car il subsiste une quantité d'eau limite impossible à extraire. Par contre, lorsque la teneur en eau liée atteint sa valeur maximale w_s , le surplus de molécules devient eau libre. Dans ce cas, la chaleur de sorption doit être nulle.

Les évolutions de l'enthalpie molaire de l'adsorption et de désorption en fonction de l'état hydrique sont représentées en Fig. 2.

Nous pouvons constater une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales [4] et le modèle logarithmique (5). Le paramètre A dépend du sens de variation de l'état hydrique. Cependant, lors de l'identification de ce paramètre, la valeur de w_s doit être commune aux deux graphes.

A partir des équations (4) et (5), nous pouvons établir une relation simplifiée reliant l'humidité relative h à la teneur en eau w d'équilibre :

$$\ln\left(\frac{w}{w_s}\right) = \varphi \cdot \ln(h) \exp(ah) \quad (6)$$

φ est un paramètre thermodynamique et a une constante de calibration.

L'équation (6) est une expression reliant les logarithmes des variables h et w par une loi linéaire, pondérée par une exponentielle.

La Fig. 3 met en évidence l'évolution de l'état hydrique pour une humidité relative h variant de 0 % à 100 % dans les cas de l'adsorption et la désorption. Ces tracés sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus sur du douglas à 30 °C. En analysant les deux évolutions, nous constatons que le paramètre φ dépend du sens de variation de h (adsorption ou désorption). Ce qui n'est pas le cas pour le paramètre a .

3. Variations cycliques de l'humidité relative

L'équation (6) ne décrit que les courbes de sorption sur la plage complète d'humidité relative. Dans des conditions réelles, les variations aléatoires d'humidité relative ne balayent pas la plage 0–100 %. On parlera alors des variations partielles. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un terme de raccord entre les isothermes d'adsorption et désorption tel que :

$$\ln\left(\frac{w}{w_s}\right) = \varphi \ln(h) \exp(ah) + \Delta\varphi \ln(h) \exp(\alpha h) \quad (7)$$

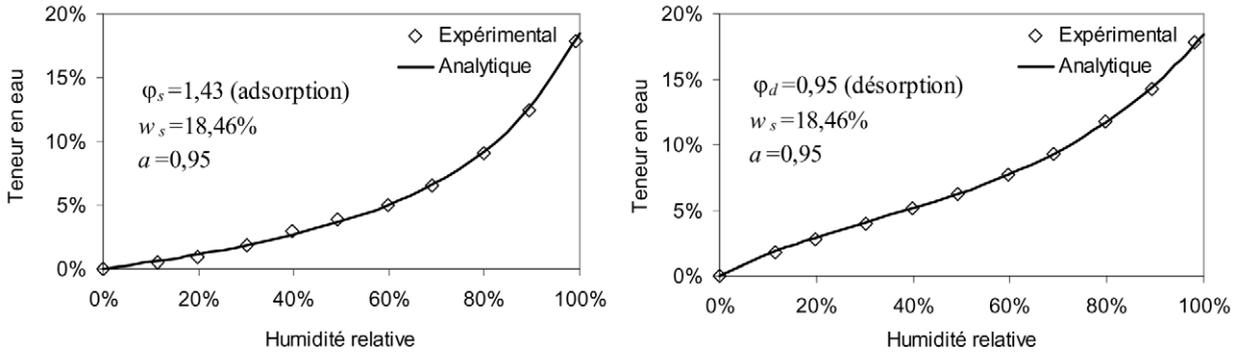


Fig. 3. Courbes de sorption.

Fig. 3. Sorption curves.

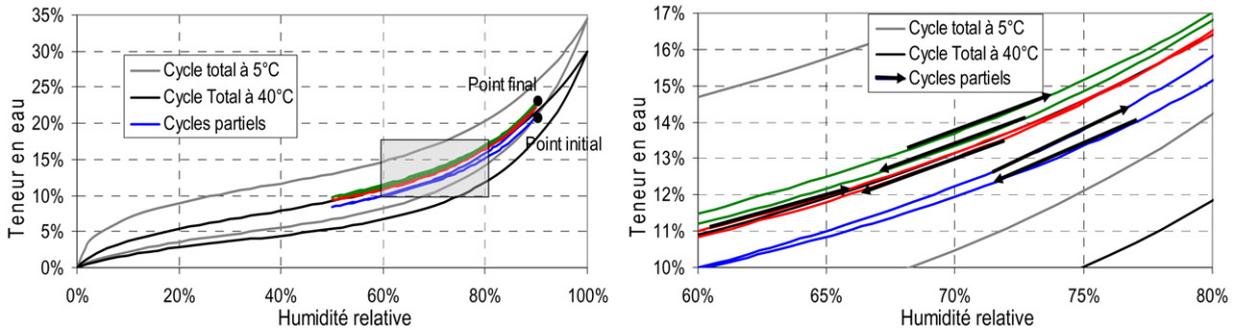


Fig. 4. Simulation des courbes d’hystérésis pour des cycles hygrothermiques réguliers.

Fig. 4. Simulation of hysteresis curves for regular hygrothermic cycles.

$\Delta\varphi$ et α sont définis selon les phases d’adsorption (indice s) et de désorption (indice d).

Soit (h_0, w_0) correspondant à un point d’équilibre lors d’une inversion de sens de variation de h , nous avons :

$$\Delta\varphi_s = \frac{\ln(w_0/w_s) - \varphi_s \ln(h_0) \exp(ah_0)}{\ln(h_0) \exp(\alpha_s h_0)} \tag{8}$$

$$h_0\alpha_s = \ln \frac{\ln(w_0/w_s)}{\varphi_s \ln h_0} \tag{9}$$

$$h_0\alpha_d = \ln \frac{\ln(w_{0d} - w_{0s})/w_s}{\varphi_d \ln h_0} \tag{10}$$

w_{0s} et w_{0d} sont des teneurs en eau déduites de l’équation (6) lorsque $h = h_0$.

4. Prise en compte de la température

Les isothermes de sorption sont généralement tracées à température constante. Dans la réalité, il est nécessaire de prendre en compte les variations de température. L’approche retenue consiste à introduire la température comme variable pour les paramètres φ_s , φ_d , w_s et a . L’algorithme mis en œuvre à température constante peut alors être généralisé. Une mise à jour des paramètres est effectuée pas à pas afin de recalculer les nouveaux points d’équilibre dans l’espace (h, w) en considérant les équations (8), (9) et (10).

Dans la plage de température et d’humidité rencontrée, dans nos climats tempérés, les paramètres de sorption suivent des évolutions affines en fonction de la température. Les valeurs ont été interpolées à partir d’abaques d’isothermes de sorption pour du bois. Nous obtenons les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_s &= 0,0013T + 0,989, & \varphi_d &= 0,0056T + 0,563 \\ w_s &= -0,0013T + 0,3518, & a &= -0,0054T + 1,7591 \end{aligned} \quad T \text{ est en degré Celsius} \tag{11}$$

Les résultats de la simulation des hystérésis de sorption pour des cycles réguliers de température et d'humidité relative sont donnés en Fig. 4. Les cycles représentent une ambiance qui varie entre un climat hivernal (5 °C et 90 %HR) et un climat estival (40 °C et 50 %HR).

5. Conclusions

Un modèle d'isotherme de sorption a été développé et présente l'originalité de prendre en compte des variations quelconques du climat ambiant en terme de température et d'humidité relative. Nous avons proposé un modèle dont les paramètres sont identifiés par application de certains principes thermodynamiques. Nous avons interprété la fonction $w(h)$ comme étant une propriété thermodynamique du matériau qui confine l'eau dans un niveau d'énergie fonction de l'état hydrique du matériau. Ce niveau d'énergie se stabilise avec l'environnement extérieur caractérisé par son humidité relative. L'humidité relative h nous renseigne en fait sur l'état énergétique de la couche superficielle de l'eau liée qui est en relation avec l'état hydrique du matériau. C'est pour cette raison que la variable w est reliée indirectement à h . Nous pouvons, par analogie à l'eau libre, qualifier l'humidité relative h de l'air qui se trouve en équilibre hygroscopique avec l'eau liée du matériau comme étant une pression de vapeur saturante de l'eau liée.

Références

- [1] H. Randriambolona, Modélisation du comportement différé du bois en environnement variable, Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, Ecole Doctorale Science, Technologie et Santé, 2003.
- [2] G. Bruhat, Cours de physique générale, thermodynamique, 6ème édition, Masson et Cie, Paris VI, 1968.
- [3] S.P.S. Rawat, D.P. Khali, Enthalpie-entropie compensation during sorption of water in wood, *Journal of Applied Polymer Science* 60 (1996) 787–790.
- [4] P. Bonneau, Modélisation du séchage d'un matériau hétérogène : Application à un bois de résineux, Bordeaux, Thèse Université de Bordeaux I, 1991.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 30–319.
- [6] C. Van Den Berg, Description of water activity of food for engineering purposes by means of the GAB model of sorption, in: B.M. McKenna (Ed.), *Engineering and Food*, vol. 1, Elsevier Applied Science, New York, 1984, pp. 311–321.
- [7] T. Toratti, S. Svensson, Mechano-sorptive experiments perpendicular to grain under tensile and compressive loads, *Wood Science and Technology* 34 (2000) 317–326.
- [8] P. Crausse, J.P. Laurent, B. Perin, Influence des phénomènes d'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériau poreux : comparaison de deux modèles de simulation du comportement thermohydrigue de parois de bâtiment, *Revue Générale de Thermique* 35 (1996) 95–106.