



**HAL**  
open science

# Etude, par diagnostics optiques, des conditions menant à la micro-explosion d'une goutte d'émulsion eau / huile

Omar Moussa

## ► To cite this version:

Omar Moussa. Etude, par diagnostics optiques, des conditions menant à la micro-explosion d'une goutte d'émulsion eau / huile. Thermique [physics.class-ph]. UNIVERSITE DE NANTES COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE ECOLE DOCTORALE N° 602 Sciences pour l'Ingénieur Spécialité: "Energétique, Thermique, Combustion", 2019. Français. NNT: . tel-02477673

**HAL Id: tel-02477673**

**<https://theses.hal.science/tel-02477673v1>**

Submitted on 13 Feb 2020

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

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

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602  
*Sciences pour l'Ingénieur*  
Spécialité : « *Energétique, Thermique, Combustion* »

Par

« **Omar MOUSSA** »

« **Etude, par diagnostics optiques, des conditions menant à la micro-explosion d'une goutte d'émulsion eau/huile** »

Thèse présentée et soutenue à « Nantes », le « 12/12/2019 »  
Unité de recherche : UMR6607  
Thèse N° :

## Composition du Jury :

Présidente :	Christine Rousselle	Professeur, Université d'Orléans
Examineurs :	Gérard Gréhan	Chercheur, Rainbow Visions
	Guillaume Castanet	Chargé de recherche, CNRS
Rapporteurs :	Jocelyn Bonjour	Professeur, INSA Lyon
	Michel Gradeck	Professeur, Université de Lorraine
Dir. de thèse :	Jérôme Bellettre	Professeur, Université de Nantes
Co-dir. de thèse :	Patrizio Massoli	Directeur de recherche, CNR, Istituto Motori
Enc. de thèse :	Dominique Tarlet	Maitre de conférences, Université de Nantes

**Titre :** Etude, par diagnostics optiques, des conditions menant à la micro-explosion d'une goutte d'émulsion eau/huile

**Mots clés :** Atomisation, changement de phase, bio-carburant diphasique, diagnostics optiques, micro-explosion

**Résumé :** Les carburants émulsionnés à l'eau se caractérisent par une combustion complète et peu polluante. La réduction des émissions polluantes est permise par le phénomène de micro-explosion, ou l'atomisation de la goutte de carburant mère en plusieurs gouttes filles, de taille plus petite.

L'objectif de ce manuscrit est d'approfondir, grâce à des dispositifs expérimentaux variés, les connaissances sur le phénomène de micro-explosion. Une première étude paramétrique est réalisée, visant à étudier l'influence de la composition initiale de l'émulsion et des conditions opératoires. Il apparaît que la micro-explosion est un phénomène complexe non reproductible, ce qui nous a poussé à considérer l'aspect statistique en introduisant un paramètre appelé probabilité de micro-explosion.

Il apparaît aussi que la micro-explosion est liée à la "vie" des gouttes d'eau dispersées et l'évolution de leurs propriétés.

Pour cette raison, nous avons mis en place des dispositifs expérimentaux, basés sur de la Fluorescence Induite par Laser, permettant de mesurer l'évolution de certains paramètres comme la taille des gouttes d'eau dispersées, leur température et position. Nous nous sommes aussi intéressés à l'identification de la "trigger drop" et la mesure de ses propriétés.

Cette campagne expérimentale a montré une tendance entre les propriétés de la trigger drop (taille, température et position) et la qualité de l'atomisation. Les mouvements de convection internes jouent aussi un rôle non négligeable dans l'occurrence de la micro-explosion.

**Title :** Optical diagnostics for the study of the conditions leading to the micro-explosion of a water-in-oil emulsion drop

**Keywords :** Atomization, phase change, diphasic biofuel, optical diagnostics, micro-explosion

**Abstract :** Water emulsified fuels are characterised by a complete combustion and low emissions of pollutant particles. This is mainly due to the micro-explosion phenomenon, defined as the atomisation of a fuel mother drop into several child droplets.

The aim of this manuscript is to further the knowledge of the micro-explosion phenomenon using different experimental setups. A first parametric study is conducted aiming to investigate the influence of the emulsion initial components and their physical properties. It shows that micro-explosion is a complex phenomenon characterized by its non-reproducibility. For this reason, a statistical parameter was introduced: the occurrence of micro-explosion.

It also appears that micro-explosion is also related to the water dispersed droplets lifetime and their properties evolution.

Therefore, experimental set-ups, based on Laser Induced Fluorescence were designed for the measurement of the temperature, size and position evolution of water dispersed droplets. An interest was also given to the identification of the trigger drop and its properties measurement.

These experimental campaign showed a correlation between the trigger drop properties (temperature, size and position) and the atomization quality. Internal convection motions are also a determining factor in micro-explosion occurrence.

# Table des matières

<b>Bibliographie de l’auteur</b>	<b>5</b>
<b>Remerciements</b>	<b>6</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>1 Étude bibliographique</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction . . . . .	11
1.2 Les émulsions eau/huile . . . . .	11
1.2.1 Introduction . . . . .	11
1.2.2 Les procédés d’émulsification . . . . .	12
1.2.3 Caractérisation physico-chimique . . . . .	16
1.2.4 Stabilité des émulsions . . . . .	19
1.3 Le phénomène de micro-explosion . . . . .	28
1.3.1 Introduction . . . . .	28
1.3.2 Atomisation et combustion de gouttes d’émulsion W/O . . . . .	30
1.3.3 Effets macroscopiques de la micro-explosion . . . . .	36
1.3.4 Probabilité de micro-explosion . . . . .	40
1.4 Caractérisation des émulsions par diagnostics optiques . . . . .	46
1.4.1 Introduction . . . . .	46
1.4.2 Interactions lumière-particule . . . . .	47
1.4.3 Mesures de la granulométrie . . . . .	52
1.4.4 Mesures de température . . . . .	56
1.4.5 Conclusion . . . . .	59
1.5 Conclusion . . . . .	61
<b>2 Étude paramétrique de l’occurrence de la micro-explosion</b>	<b>62</b>
2.1 Introduction . . . . .	62
2.2 Méthodes expérimentales . . . . .	63
2.2.1 Préparation des émulsions . . . . .	63
2.2.2 Caractérisation des émulsions . . . . .	64
2.2.3 Processus de mise en température . . . . .	67
2.2.4 Paramètres étudiés . . . . .	70
2.3 Résultats expérimentaux . . . . .	70
2.3.1 Détermination de la granulométrie . . . . .	71

2.3.2	Occurrence de micro-explosion . . . . .	74
2.4	Conclusion . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Mesure de la granulométrie de gouttes dispersées et étude de l'atomisation</b>	<b>80</b>
3.1	Introduction . . . . .	80
3.2	Méthodes expérimentales . . . . .	81
3.2.1	Préparation des émulsions . . . . .	81
3.2.2	Dispositif optique . . . . .	82
3.2.3	Traitement d'images . . . . .	84
3.2.4	Identification et mesure de la taille de gouttes d'eau . . . . .	88
3.3	Résultats expérimentaux . . . . .	90
3.3.1	Validation de la méthode de mesure granulométrique . . . . .	91
3.3.2	Caractérisation de l'atomisation . . . . .	96
3.4	Conclusion . . . . .	101
<b>4</b>	<b>Mesure de la température de gouttes d'eau dispersées et application à l'étude de la micro-explosion</b>	<b>103</b>
4.1	Introduction . . . . .	103
4.2	Principe de la mesure . . . . .	104
4.2.1	LIF 1 Couleur . . . . .	104
4.2.2	LIF 2 Couleurs . . . . .	104
4.3	Dispositif et protocole expérimentaux . . . . .	105
4.3.1	Dispositif expérimental . . . . .	105
4.3.2	Traitement des données brutes . . . . .	107
4.3.3	Configurations étudiées . . . . .	108
4.3.4	Résultats préliminaires . . . . .	109
4.4	Résultats . . . . .	110
4.4.1	Calibration de la température . . . . .	110
4.4.2	Validation de la méthode expérimentale . . . . .	115
4.5	Application aux gouttes d'émulsions W/O . . . . .	119
4.5.1	Évolution temporelle de la température d'une goutte d'eau . . . . .	119
4.5.2	Distribution spatiale de température au sein de la goutte d'émulsion . . . . .	121
4.5.3	Étude de l'atomisation . . . . .	123
4.6	Conclusion . . . . .	130
	<b>Conclusion générale</b>	<b>132</b>
	<b>Nomenclature</b>	<b>135</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>139</b>
	<b>Annexes</b>	<b>153</b>

# Bibliographie de l'auteur

## Articles publiés

- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Insight of a water-in-oil emulsion drop under Leidenfrost heating using Laser-Induced Fluorescence optical diagnostics, *Atomization & Sprays*, 29(1) :1-17, 2019. (**Chapitre 3**)
- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Parametric study of the micro-explosion occurrence of W/O emulsions, *International Journal of Thermal Sciences*, 133 :90-97, 2018. (**Chapitre 2**)

## Communications dans des actes de congrès

- O.Moussa, D.Francelino, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Micro-explosion characterization using optical diagnostics during the heating of W/O emulsion droplets , *ICLASS*, Chicago IL, USA, 22-26 Juillet 2018, 8 pages. (**Chapitre 3**)
- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Étude paramétrique de la micro-explosion de gouttes d'émulsion eau/huile, *Société Française de thermique*, Pau, France, 29-31 Mai 2018, 8 pages. (**Chapitre 2**)

## Posters "Work-in-progress"

- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Temperature measurements of water embedded droplets using 2cLIF technique, 11<sup>th</sup> *Mediterranean Combustion Symposium*, Tenerife, Espagne, 16-20 Juin 2019. (**Chapitre 4**)
- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Mesure de température de gouttes d'eau dispersées dans l'huile à l'aide de la LIF2C, *Société Française de thermique*, Nantes, France, 3-6 Juin 2019. (**Chapitre 4**)
- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Fluorescence visualization of water droplets in W/O emulsions, 10<sup>th</sup> *Mediterranean Combustion Symposium*, Naples, Italie, 17-21 Septembre 2017. (**Chapitre 3**)
- O.Moussa, D.Tarlet, P.Massoli et J.Bellettre. Parametric study of the micro-explosion occurrence of W/O emulsions, 10<sup>th</sup> *Mediterranean Combustion Symposium*, Naples, Italie, 17-21 Septembre 2017. (**Chapitre 2**)

# Remerciements

Ce manuscrit est le résultat d'un travail de recherche de près de trois ans. En préambule, j'aimerais remercier les membres du jury, la présidente du jury, les rapporteurs et examinateurs qui ont accepté d'évaluer mon travail et de se déplacer pour ma soutenance, malgré les conditions de transport difficiles en cette fin d'année 2019.

J'adresse toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, les professeurs Jérôme BELLETRE et Patrizio MASSOLI, ainsi que mon encadrant, Dominique TARLET, pour la confiance qu'ils m'ont accordé. J'aimerais aussi les remercier pour leur disponibilité, les multiples relectures, discussions et précieux conseils qui ont alimenté ma réflexion.

Je tiens particulièrement à remercier l'ensemble des personnes qui travaillent au Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes (LTEN), au service administratif (Brigitte ROUSSEAU, Amandine BOUHIER, Michèle-Anne AUDRIN, Christine TESSIER, et Cathy CASTELAIN), au service informatique (Nathalie ROBERT) et au service technique (Gwenaël BIOTTEAU, Jérôme DELMAS, Nicolas LEFEVRE, Christophe LE BOZEC, Julien AUBRIL et Arnaud ARRIVE). Le travail et la disponibilité de ces personnes m'ont permis de travailler dans des conditions optimales.

Merci aux stagiaires que j'ai encadré pendant ces 3 ans, c'est grâce à leur aide que nous avons pu abattre un travail non négligeable. Et un grand merci à l'ensemble des doctorants et des post-doctorants, pour leur amitié, leur disponibilité et conseils.

Merci à ma compagne, pour son soutien et sa patience durant les trois dernières années, et à mes parents, sans qui tout ceci n'aurait été possible.

# Introduction générale

La révolution industrielle du *XIX<sup>me</sup>* siècle représente un tournant dans l'histoire de l'humanité. En effet, la modernisation du mode de vie des sociétés occidentales est inévitablement liée à la disponibilité d'une énergie abordable et accessible. Cet apport énergétique vient principalement de combustibles fossiles comme le charbon ainsi que des produits issus du raffinage du pétrole (du fioul lourd à l'essence). Ces vecteurs énergétiques ont permis le développement de nombreux secteurs, comme le transport, les activités industrielles et agricoles avec l'essor de machines à vapeur, de moteurs à combustion internes, de centrales thermiques, ...

Ces dernières années, notre surconsommation [1] liée à un accroissement démographique (+6% tous les 5 ans depuis 2000 [2]) induit une véritable crise énergétique où les enjeux principaux sont la diminution des réserves de combustibles, mais aussi les conséquences environnementales de la combustion de ces produits fossiles (émission de GES, réchauffement climatique, pollution des zones urbaines...). En effet, les produits de la combustion sont le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), le monoxyde de carbone (CO), l'oxyde d'azote (NOx), mais aussi des particules fines de petites tailles (entre 20 nm et 10  $\mu m$  [3]) très nocives car elles peuvent s'introduire dans nos appareils respiratoires. Malgré l'essor de nouvelles sources d'énergies renouvelables, leur part dans le paysage énergétique français reste assez faible (5% en 1985 et 10% en 2015) comparé aux combustibles fossiles (45% en 2015) et nucléaire (45%) [4]. Il est donc nécessaire de contrôler les produits de la combustion des sources d'énergies fossiles mais également des combustibles d'origine renouvelable, en modifiant leurs propriétés physico-chimiques.

Depuis les années 70, un intérêt croissant a été porté à l'élaboration de combustibles alternatifs, parmi lesquels les émulsions d'eau dans le fioul lourd (ou des combustibles aux propriétés semblables) [3]. Les résultats se montrent satisfaisants, tant concernant l'élaboration des émulsions (du fioul aux triglycérides d'origines renouvelables), leur combustion, que sur l'émission de polluants [5]. Les émulsions sont définies comme le mélange d'un minimum de deux fluides non miscibles, sous la forme d'une dispersion de multitude de gouttes (de diamètre de l'ordre du  $\mu m$ ) d'un liquide dans l'autre.

Cependant, les émulsions présentent un caractère instable, principalement dû à la présence d'une énergie de surface des gouttelettes dispersées, ce qui généralement induit des

évènements de coalescence et in fine une séparation de phase. Cette configuration représente l'état le plus stable, où le niveau énergétique est le plus faible. Afin de limiter cette instabilité, plusieurs solutions existent : des émulsifiants ou surfactants peuvent être utilisés pendant la préparation des émulsions afin réduire la tension interfaciale entre les deux fluides et donc éviter une séparation de phase anticipée. Cependant, ces additifs, ayant une empreinte carbone très importante à la fabrication, émettent des particules polluantes et des gaz à effet de serre (GES). Une autre solution serait de préconiser les moyens d'émulsification in-situ, où le carburant émulsionné est brûlé directement après sa formation (émulsification par micro-canaux par exemple).

De nombreux auteurs ont observé une diminution des émissions de polluants gazeux et solides (particules) en brûlant des carburants émulsifiés à l'eau au lieu de carburants classiques, que ce soit dans des brûleurs de différentes puissances ou dans des moteurs à explosion [6–9]. Cette diminution d'émission est étroitement liée à un phénomène physique, antérieur à la combustion, qui a lieu lorsqu'une goutte d'émulsion d'eau/huile est portée à haute température : la micro-explosion.

Le terme de micro-explosion remonte au  $XX^{\text{ème}}$  siècle [10]. Il est défini comme l'atomisation brutale de la goutte d'émulsion mère en plusieurs gouttelettes filles sous l'effet du changement de phase eau-vapeur (Fig. 1). Or, la configuration avec plusieurs gouttelettes filles ayant un diamètre inférieur à la goutte d'émulsion initiale, permet une augmentation drastique du ratio surface par volume du carburant. Ceci induit une meilleure vaporisation ainsi qu'un meilleur mélange air-carburant, permettant une combustion complète et une réduction des émissions de carburant imbrûlés et de monoxyde de carbone (produits indiquant une combustion incomplète). De plus, la présence d'eau et sa vaporisation tend à diminuer la température de flamme et donc à limiter certaines réactions chimiques comme les réactions de "craquage" de molécules de diazote ( $N_2$ ) en deux atomes d'azote, qui s'oxydent et permettent la production de  $NO_x$  [11–14].



FIGURE 1 – Représentation du phénomène de micro-explosion d'une goutte de carburant contenant plusieurs gouttelettes d'eau

La micro-explosion présente différents aspects. Tout d'abord, en se basant sur les observations expérimentales, il apparaît que la micro-explosion se caractérise par son aspect aléatoire. En

effet, pour certaines émulsions (parfois même pour des compositions similaires), l'énergie de changement de phase eau-vapeur des gouttes dispersées n'est pas suffisante pour totalement atomiser la phase huileuse. Watanabe et al. [15, 16] ainsi que Shinjo et al. [17] ont identifié ce phénomène appelé "puffing". Il peut être défini comme une atomisation partielle produisant un nombre limité de gouttes filles et dont le diamètre moyen est du même ordre de grandeur que celui de la goutte d'émulsion initiale.

De plus, l'atomisation est un phénomène extrêmement rapide, sa durée étant égale à 0.2 ms dans certains cas [18, 19]. Ceci correspond à des températures de changement de phase supérieures au point d'ébullition de l'eau (100°C à pression atmosphérique). Les gouttelettes d'eau se retrouvent donc dans un état dit "métastable". Il semblerait donc que la température d'atomisation soit un point essentiel afin de mieux comprendre la micro-explosion.

Certains auteurs [5–7, 20, 21] se sont intéressés aux paramètres physiques gouvernant l'occurrence de micro-explosion tels la granulométrie de l'émulsion et sa composition (fraction massique d'eau et de surfactant). D'après les observations, un facteur semble être primordial pour que des événements de micro-explosions puissent se réaliser : la coalescence des gouttelettes d'eau. En effet, l'incapacité de la phase dispersée à coalescer engendre un changement de phase ne menant pas à une atomisation optimale, et ceci est principalement dû à la faible taille des gouttelettes d'eau. Cependant la littérature révèle un manque d'information sur une corrélation quantitative entre la micro-explosion et les caractéristiques physiques de l'émulsion. Nous proposons donc dans ce manuscrit de quantifier cette affirmation en étudiant l'influence de paramètres propres à l'émulsion (composition, diamètre moyen des gouttes d'eau dispersées), mais aussi de paramètres externes (température), sur la réalisation de la micro-explosion, sans oublier "l'histoire thermique" de l'émulsion jusqu'à l'atomisation.

Le gradient de température à l'intérieur d'une goutte d'émulsion induit par un environnement à haute température (flamme par exemple), engendre des modifications des paramètres physiques (densité, viscosité et tension interfaciale), et in fine, de la granulométrie de l'émulsion. Ainsi, pour pouvoir caractériser l'atomisation et la période de chauffe qui la précède, des méthodes expérimentales non intrusives à haute fréquence d'acquisition sont requises. Il conviendra donc d'utiliser des diagnostics optiques tels la Fluorescence Induite par Laser (LIF), ou LIF 2 couleurs [22] couplés à une acquisition par caméra rapide ( $\approx 10^3 - 10^4$  fps), ce qui permettrait de suivre l'évolution de paramètres très sensibles comme la température ou la distribution de taille des gouttes d'eau dispersées.

Dans le contexte décrit précédemment, ce travail de thèse présente un double objectif scientifique et technologique.

- Meilleure compréhension de la micro-explosion en réalisant des études paramétriques, mais surtout en considérant la micro-explosion comme un phénomène statistique ayant une probabilité de réalisation. Les nombreux phénomènes susceptibles d'y concourir (transferts thermiques, convection interne, coalescence...) peuvent expliquer l'aspect

non reproductible. Ceci implique un grand nombre d'essais afin que les résultats obtenus soient fiables.

- Mise en place de méthodes de mesure de granulométrie et de température instationnaires à haute fréquence d'acquisition et à très faible échelle spatiale ( $\mu m$ ), basées sur des diagnostics optiques. Ceci nous permettrait d'obtenir "l'histoire thermique des gouttes d'eau" ainsi que l'évolution de leurs tailles.

Ce manuscrit, résumant trois ans de travail, est composé de quatre chapitres. Le premier est une étude bibliographique dans laquelle seront abordées les différentes méthodes de préparation des émulsions, le phénomène de micro-explosion ainsi que les différentes techniques de mesures non intrusives pouvant être utilisées pour caractériser l'atomisation d'une goutte d'émulsion. Le chapitre 2 représente une étude paramétrique de la micro-explosion. Il s'agit d'identifier et d'étudier quantitativement les paramètres ayant une influence sur la probabilité de réalisation de ce phénomène. Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à la conception et mise en place de bancs expérimentaux permettant la mesure non intrusive de l'évolution de la distribution de taille et de la température de gouttes d'eau dispersées dans l'huile. Ces techniques, une fois validées, seront appliquées afin d'étudier ces paramètres et d'identifier un ou des critères quantitatifs menant à une atomisation optimale ou micro-explosion.

# Chapitre 1

## Étude bibliographique

### 1.1 Introduction

Ce premier chapitre est une synthèse bibliographique où sont réunies les connaissances de base afin d'aborder le phénomène de la micro-explosion des gouttes d'émulsions eau/huile. Dans un premier temps, un intérêt sera porté aux émulsions et aux différents mécanismes permettant leur formation et leur caractérisation. Par la suite, nous aborderons le phénomène de micro-explosion ainsi que l'influence de certains paramètres sur son occurrence. Finalement, il semble nécessaire de présenter les différents moyens de diagnostics optiques permettant la caractérisation des émulsions et du phénomène de micro-explosion.

### 1.2 Les émulsions eau/huile

#### 1.2.1 Introduction

Une émulsion est un système diphasique pouvant être défini comme la dissémination, sous la forme de gouttelettes, d'un liquide (phase dispersée) dans un autre (phase continue) [23] (Fig. 1.1). Deux conditions sont nécessaires pour la réalisation d'une émulsion [24, 25] : la non-miscibilité des deux phases (existence d'une énergie de surface au niveau de l'interface entre les deux liquides) et un apport énergétique (souvent sous la forme d'énergie mécanique) afin de vaincre l'énergie à la surface des deux fluides et fragmenter la phase dispersée.

Dans le cas où les deux phases sont l'eau et l'huile, deux types d'émulsions peuvent être réalisées : les émulsions eau dans l'huile ou huile dans l'eau. Cette distinction dépend principalement de la fraction volumique des deux composants, le nombre de gouttelettes dispersées et leur taille [23, 26, 27]. Dans un souci de concision, les émulsions d'eau dans l'huile seront notées W/O (water-in-oil) et O/W (oil-in-water) pour les émulsions d'huile dans l'eau.

Dans ce premier paragraphe nous aborderons différents thèmes tels que les procédés de réalisation d'émulsions (émulsification) et la caractérisation de leurs paramètres physiques et chimiques. Un intérêt est aussi porté aux processus pouvant déstabiliser une émulsion et mener vers une séparation de phase.

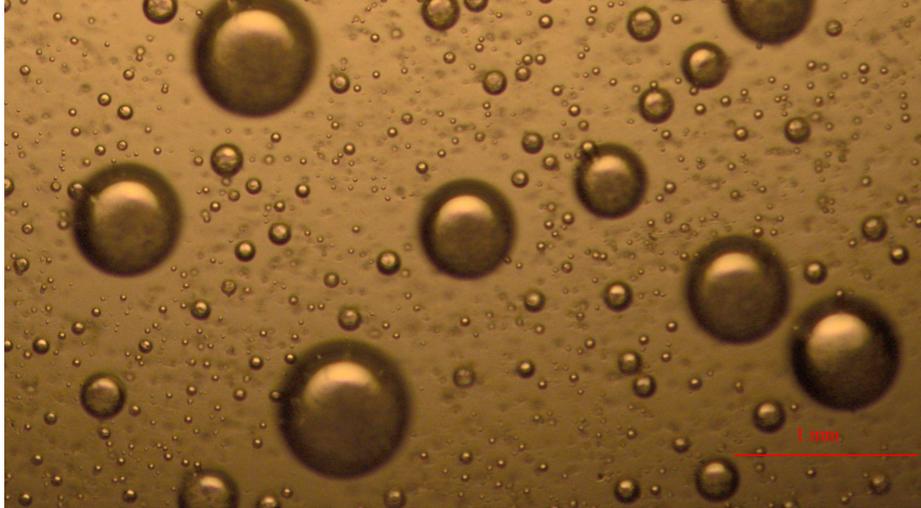


FIGURE 1.1 – Micrographie d’une émulsion de 10 % d’eau dans du diesel

## 1.2.2 Les procédés d’émulsification

### Introduction

Le procédé d’émulsification désigne la méthode expérimentale utilisée pour réaliser une émulsion donnée. D’un point de vue thermodynamique, il s’agit d’un apport d’énergie nécessaire à l’augmentation de l’interface entre les deux phases. Ces procédés sont plus ou moins longs et/ou énergivores. Ils dépendent de plusieurs paramètres.

- **La viscosité de la phase continue**  $\mu_c$ . En effet, afin de fragmenter une goutte en plusieurs gouttelettes dispersées, il est nécessaire d’appliquer un effort de cisaillement  $\tau$  tel que :

$$\tau = \mu_c \dot{\sigma} \quad (1.1)$$

où  $\dot{\sigma}$  est la contrainte de cisaillement imposée par le procédé d’émulsification [28, 29]. Pour cette raison, certains auteurs ont chauffé la phase continue à une température comprise entre 40 et 60°C afin d’en diminuer la viscosité, permettant une émulsification plus rapide [30].

- **La stabilité de l’émulsion.** Il est important de savoir que les émulsions sont des systèmes fondamentalement instables, et cela entraîne énormément de contraintes, notamment le stockage des émulsions [31]. Si on considère un système diphasique constitué d’eau et d’huile, une interface sépare les deux phases (Fig. 1.2). Pour ce système à l’équilibre, l’énergie libre totale s’écrit comme suit :

$$F = U - TS + \gamma_{W/O}A \quad (1.2)$$

où  $U$  est l’énergie interne,  $T$  la température,  $S$  l’entropie du système,  $\gamma_{W/O}$  la tension d’interface entre les deux phases. Considérons aussi une émulsification à température constante  $T$  permettant la réalisation d’une émulsion  $W/O$ , la variation d’énergie  $\Delta F$  est :

$$\Delta F = \gamma_{W/O}\Delta A - T\Delta S > 0 \quad (1.3)$$

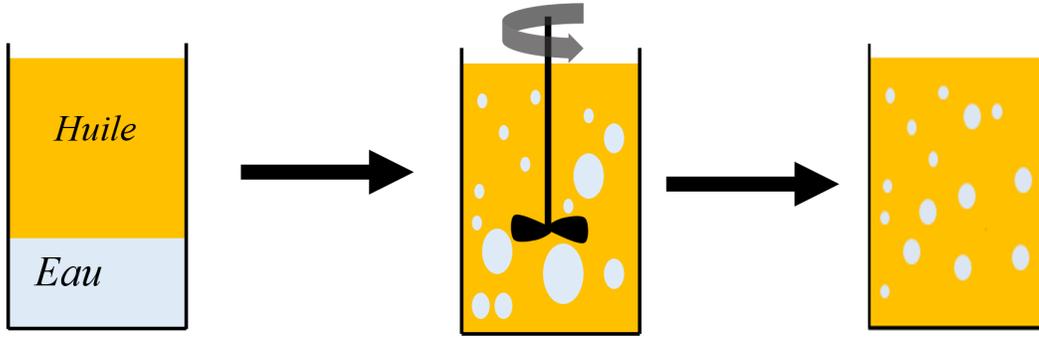


FIGURE 1.2 – Procédé d’émulsification

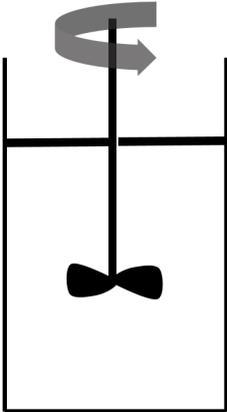
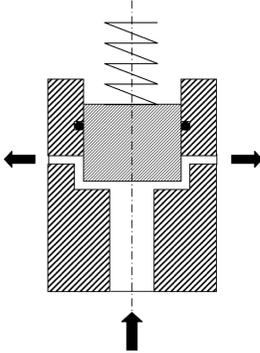
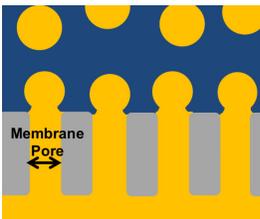
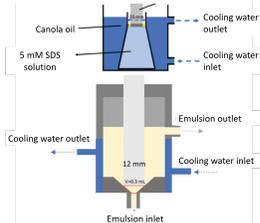
$$\Delta S \propto N \quad (1.4)$$

La variation d’énergie  $\Delta F$  est le produit de la tension interfaciale  $\gamma_{W/O}$  et de la surface créée  $\Delta A$ . Étant donné que l’émulsification permet d’augmenter l’interface entre les deux phases, cette variation est positive [32, 33]. En ce qui concerne la variation d’entropie  $\Delta S$ , elle est aussi positive car elle est proportionnelle au nombre de gouttes générées  $N$ , néanmoins elle reste négligeable devant la variation d’énergie induite par  $\gamma_{W/O}\Delta A$ . L’émulsion aura donc tendance à revenir vers son état d’équilibre, en un temps caractérisant sa stabilité. Il est donc nécessaire d’ajouter des éléments comme les surfactants ou les émulsifiants, permettant de diminuer la tension interfaciale et donc de garantir une meilleure stabilité.

### Méthodes de préparation des émulsions

Le critère établi pour faire la distinction entre émulsions est le diamètre moyen des gouttelettes dispersées. Trois catégories sont retenues : les micro-émulsions avec un diamètre moyen compris entre 1 à 100 nm, les mini-émulsions de 0.1 à 1  $\mu\text{m}$  et finalement les macro-émulsions avec l’intervalle 0.5-100  $\mu\text{m}$  [34]. Le diamètre moyen de la phase dispersée dépend principalement de la technique d’émulsification utilisée. De nombreuses méthodes expérimentales permettant la réalisation d’émulsions sont recensées dans la littérature.

Une première classification des procédés d’émulsification est proposée par Schubert et al. [35] : des mélangeurs non mécaniques et mécaniques. Ces derniers sont généralement plus utilisés comme le système rotor-stator, le mélangeur à hélice rotative, ou encore les micro-canaux [36, 37]. Le Tab. 1.1 recense les méthodes les plus utilisées, en décrivant leur mode de fonctionnement, et la gamme de taille des gouttes formées.

Méthode	Description	Diamètre des gouttes dispersées	Représentation
Agitateur	Paramètres importants : la géométrie de l'agitateur et la vitesse de rotation (pour une dispersion fine, on privilégie les régimes turbulents). Méthode abordable, ne consommant pas beaucoup d'énergie. Éviter d'incorporer de l'air dans le mélange afin d'éviter la formation de mousse [38].	2-200 $\mu\text{m}$ [38,39]	
Homogénéisateur à haute pression	Avec des pressions de 50 à 1500 bars [40], l'écoulement est injecté à travers une valve dont la géométrie est un paramètre clé de l'homogénéisation. La chute de pression après injection entraîne même des phénomènes de cavitations, qui, en plus de la turbulence de l'écoulement, permettent la rupture des gouttes.	0.1-1 $\mu\text{m}$ [38,40]	 [40]
Membrane	La phase dispersée est injectée dans la phase continue à travers une membrane microporeuse, pour une dispersion fine et quasi-monodisperse. Dans le cas où la fraction volumique de la phase dispersée est élevée, une recirculation est inévitable. Les paramètres régissant cette méthode sont la taille des pores de la membrane et le débit d'injection [41-43].	3-30 $\mu\text{m}$ [44,45]	 [46]
Transducteur à ultrasons	Des ondes sonores ( $f > 20\text{kHz}$ ) engendrent un gradient de pression dans le système diphasique. Ceci génère de la cavitation dans la phase dispersée, induisant de la turbulence et donc la dispersion assez fine [47,48].	0.1-0.2 $\mu\text{m}$ [49-51]	 [52]

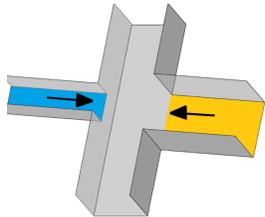
Micro-canaux	Injection des deux phases dans deux micro-canaux parallèle à des débits (généralement élevés) définissant la fraction volumique de chaque phase. A l'intersection des deux écoulements, l'impact génère une augmentation de la contrainte de cisaillement et donc du fractionnement [53].	1-100 $\mu\text{m}$ [8, 53-55]	 [53]
--------------	---	--------------------------------	---

Tableau 1.1: Différentes méthodes d'émulsification

### Formation des gouttes dispersées

Une seconde classification s'intéresse aux mécanismes de formations des gouttes dispersées dans des micro-canaux [56,57]. En fonction du nombre capillaire  $Ca = \frac{\mu_c V}{\gamma}$ ,  $V$  étant la vitesse de l'émulsion en sortie, trois régimes sont observés. Le Tab. 1.2 décrit les différents modes de rupture :

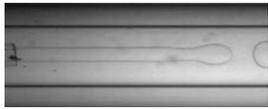
Mode de rupture	Conditions	Description	Visuel
Par compression	$Ca \ll 1$	Lorsque les forces interfaciales sont dominantes, une rupture lente, peu dépendante du $Ca$ , est remarquée [58].	
Par égouttement	$Ca \approx 1$	Dans cette configuration, l'écoulement, mais aussi le diamètre moyen de la phase dispersée sont très influencés par la géométrie des canaux [59].	
Par jaillissement	$Ca \gg 1$	Pour des débits élevés, l'instabilité de Rayleigh est le facteur primordial de la rupture de l'écoulement en gouttes [60].	

Tableau 1.2 – Différents modes de rupture en fonction du nombre capillaire

## 1.2.3 Caractérisation physico-chimique

### Granulométrie de l'émulsion

La granulométrie est le paramètre essentiel à contrôler afin d'assurer une bonne maîtrise des propriétés physico-chimiques d'une émulsion. En effet, le nombre de gouttelettes dispersées lié à la distribution de taille a une grande influence sur les propriétés d'une émulsion telles la viscosité du système, sa stabilité et même l'apparence visuelle de l'émulsion [3,61,62]. Ces points seront approfondis ultérieurement.

La granulométrie d'une émulsion, caractérisée par la valeur moyenne de la taille  $\bar{D}$  et l'écart type  $SD$ , peut être monodisperse pour des compositions et des temps donnés, mais à cause de certains événements pouvant se produire dans les systèmes dispersés (ex : coalescence), la Distribution de Taille de Particules (DTP) peut s'élargir. Deux méthodes sont utilisées pour classifier les DTP [63].

- **La dispersion** : la DTP est dite monodisperse quand un grand nombre de particules ont des tailles très proches, c'est-à-dire que l'écart type  $SD$  est très faible (voir Fig. 1.3). La distribution est étroite autour de la valeur moyenne  $\bar{D}$ . Hackley et al. [64] estiment qu'une distribution est monodisperse quand 90 % des particules ont une taille  $D$  tel que  $D \in [0.95\bar{D}; 1.05\bar{D}]$ . Quand l'écart type devient plus important, la distribution est dite polydisperse.
- **Le nombre de modes ou de pics** : la distribution peut être unimodale si elle ne présente qu'un seul extremum, et multimodale quand elle présente  $n$  extrema locaux, représentant donc  $n$  distributions unimodales (Fig. 1.3).

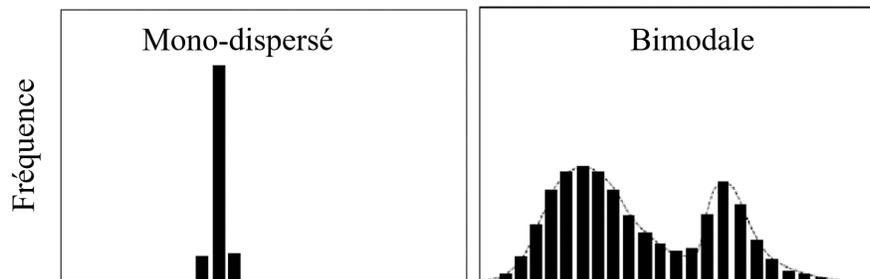


FIGURE 1.3 – Distribution de taille de particules

Les méthodes pouvant déterminer la granulométrie d'une émulsion sont diverses, en fonction de la gamme de taille (Tableau 1.3) :

La méthode la plus simple reste la microscopie. Néanmoins, il faut que le nombre de gouttes mesuré soit représentatif de la population totale. Pour s'assurer de ce point, des études de stabilisation et de convergence de la taille moyenne  $\bar{D}$  peuvent être réalisées (Fig. 1.4). On

Type de méthode	Gamme de taille	Description
Par comptage	[50 nm-1.2 mm] [65-67]	Le système dispersé, étant aspiré, passe par un orifice où un champ électrique est préalablement généré. Le signal provenant de la modification de ce champ provoquée par le passage d'une particule permet de mesurer sa taille.
Microscopie optique	1-100 $\mu\text{m}$ [68]	Dans cette configuration, des photos sont prises et la taille est mesurée par traitement d'image. On peut aussi y distinguer la forme des particules.
Granulométrie optique	0.1 nm-5 mm	Méthode assez récente, non intrusive, basée sur l'interaction lumière-particule [63]. Les mesures de la diffusion de la lumière peuvent être utilisées pour déterminer la taille des particules.

Tableau 1.3 – Différentes méthodes pour évaluer la distribution d'une dispersion

peut aussi introduire le paramètre  $n_{min}$ , nombre de goutte minimal pour avoir une valeur moyenne représentative de la population de gouttes [69] :

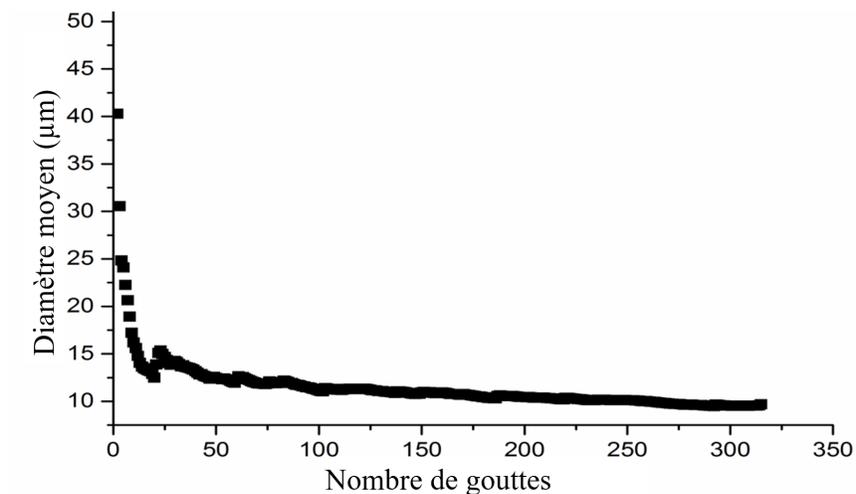


FIGURE 1.4 – Évolution du diamètre moyen en fonction du nombre de gouttes mesurées [19]

$$n_{min} = \frac{Bu(1 - \alpha/2)^2}{G_I} \quad (1.5)$$

B étant le rapport  $\frac{\bar{D}}{SD}$ ,  $G_I$  la gamme d'incertitude souhaitée, u et  $\alpha$  sont des constantes

définies par la loi statistique.

## Viscosité

La viscosité d'une émulsion est un des paramètres importants à caractériser. Le premier modèle visant à exprimer la viscosité d'une émulsion  $\mu_e$  est proposé par Einstein en 1911 [70]. Avec l'hypothèse que les interactions entre particules soient négligeables et que les gouttes soient considérées comme des sphères solides, on a [71] :

$$\mu_e = \mu_c(1 + a\xi_d + b\xi_d^2 + c\xi_d^3\dots) \quad (1.6)$$

avec  $\xi_d$  la fraction volumique de la phase dispersée, les coefficients a, b, c... sont des constantes déterminées expérimentalement. Dans le cas où l'émulsion n'est pas assez diluée, les gouttes dispersées auront tendance à se déformer à cause des interactions entre elles, et la viscosité de l'émulsion sera fonction d'autres paramètres comme le module d'élasticité des gouttes [28]. En 1932, Taylor propose un autre modèle en considérant cette fois-ci l'influence du rapport des viscosités des deux liquides p avec  $p = \frac{\mu_c}{\mu_d}$  [72] ( $\mu_d$  étant la viscosité de la phase dispersée) :

$$\mu_e = \mu_c(1 + (2.5(\frac{p + 0.4}{p + 1})\xi_d)) \quad (1.7)$$

Comme nous pouvons le remarquer, les modèles d'Einstein et de Taylor ne prennent pas en considération l'influence de la température. Ces expressions sont donc valables uniquement dans une plage de température très restreinte [71]. D'autres modèles, cette fois-ci établis en fonction de la fraction volumique  $\xi_d$  et de la température T sont proposés, comme celui de Ronningsen en 1995 [73] :

$$\ln(\mu_e) = a + bT + c\xi_d + dT\xi_d \quad (1.8)$$

a, b, c et d étant des constantes expérimentales. Farah et al. procèdent à une campagne expérimentale de mesure de viscosité pour différentes fractions volumiques d'eau dans du pétrole, à différentes températures [71]. Ils concluent que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions de Ronningsen [73].

## Tension interfaciale

Considérons une goutte de surface A dans un environnement à température et pression constantes. Dans ces conditions, l'enthalpie libre de Gibbs G, s'écrit :

$$G = U - TS + \gamma A + PV \quad (1.9)$$

D'un point de vue thermodynamique, on peut définir la tension interfaciale  $\gamma$  comme le travail par unité de surface pour créer une interface (Eq. 1.10) :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T} \quad (1.10)$$

Le système tend vers un équilibre qui correspond à la configuration de plus basse énergie, il modifie donc sa géométrie pour diminuer l'aire de cette interface. Cela explique pourquoi les

gouttes ont une forme sphérique. Si une émulsion n'est constituée que des deux phases, sans autres additifs (de type émulsifiants) la valeur de la tension interfaciale ne dépend que de la température. Plusieurs modèles ont pour objectif de décrire l'évolution de  $\gamma$  en fonction de la température. Le premier étant la relation d'Eotvos [74] :

$$\gamma v_M^{\frac{2}{3}} = k_e(T_{crit} - T) \quad (1.11)$$

avec  $k_e$  la constante d'Eotvos égale à  $2,1 \cdot 10^{-7} J/(K \cdot mol^{\frac{2}{3}})$ ,  $v_M$  le volume molaire  $mol \cdot m^{-3}$  et  $T_{crit}$  la température critique de l'émulsion. Ce modèle sera amélioré par la suite (Eq. 1.12) :

$$\gamma v_M^{\frac{2}{3}} = k_e(T - T_{crit} - 6) \quad (1.12)$$

Par la suite, Avedisian et Glassman [75] ont introduit une nouvelle équation pour exprimer la tension à l'interface de l'eau et d'un n-alkane :

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{crit}}\right)^n \quad (1.13)$$

avec  $\gamma_0$  la tension de référence. Les valeurs de  $\gamma_0$  et  $n$  peuvent être relevées dans la littérature [76]. Selon la nature de l'hydrocarbure,  $\gamma_0$  varie de 75 à 82 mN/m et  $n$  de 0.55 à 0.77 (Eq. 1.4).

Hydrocarbure	$\gamma_0$ (mN/m)	$T_{crit}$ (K)
n-décane	81.67	629.4
n-pentadecane	75.38	634.6
n-hexadecane	75.7	635.7

Tableau 1.4 – Tensions interfaciales eau/hydrocarbures

## 1.2.4 Stabilité des émulsions

### Introduction

Comme il a été démontré dans la section 1.1.4, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables, avec une énergie libre positive résultant d'une aire interfaciale importante. C'est donc naturellement que le système dispersé tendra à revenir vers son état énergétique le plus bas, qui correspondrait à une séparation de phases, en un temps  $t$  caractéristique de la stabilité de l'émulsion. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.5, cette séparation de phase se produit à travers plusieurs phénomènes, classés ici selon deux catégories : les processus réversibles et non réversibles. Mais avant d'aborder ces phénomènes, il est nécessaire de considérer les différentes contraintes qui s'appliquent sur des gouttes dispersées dans une phase continue, mais aussi les interactions entre gouttes.

### Contraintes appliquées sur une goutte dispersée

Considérons comme système d'étude une gouttelette d'eau dans une émulsion W/O ayant un mouvement de translation. Plusieurs forces sont exercées sur ce système (Fig. 1.6).

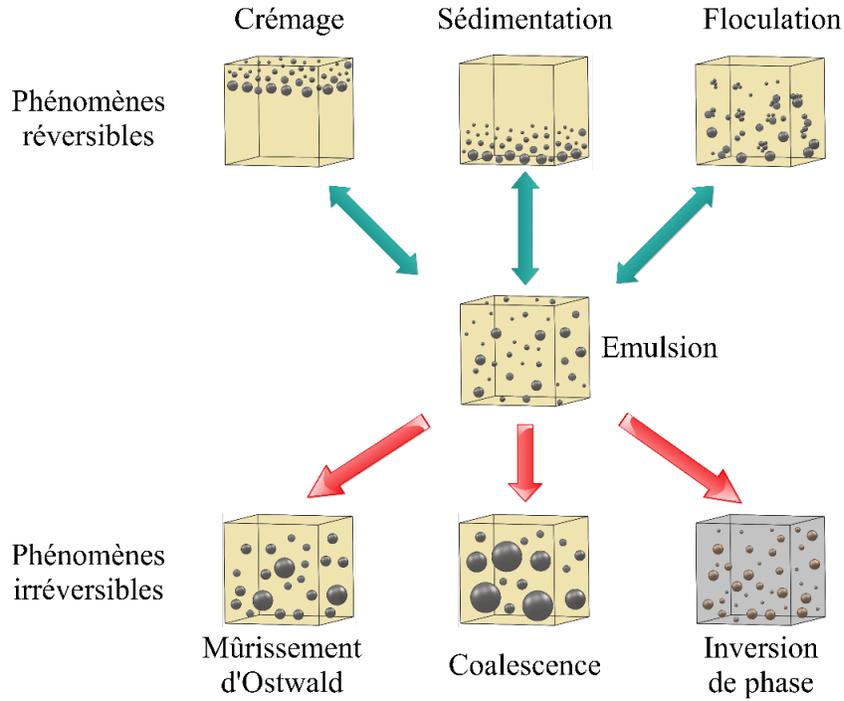


FIGURE 1.5 – Mécanismes pouvant déstabiliser une émulsion

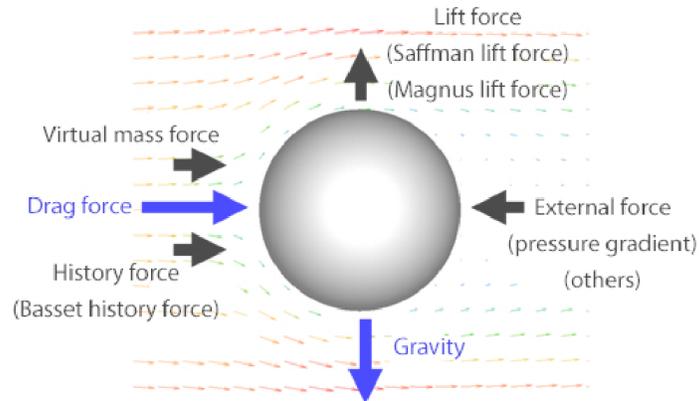


FIGURE 1.6 – Différentes contraintes pouvant s'appliquer sur une goutte dispersée dans un fluide [77]

Tout d'abord, la **force de pesanteur**  $\vec{F}_g$ , avec prise en compte de la poussée d'Archimède :

$$\vec{F}_g = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho \vec{g} \quad (1.14)$$

avec  $g$  l'accélération de la pesanteur [ $\frac{m}{s^2}$ ],  $R$  le rayon de la goutte [m] et  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre l'eau et l'huile [ $kg/m^3$ ].

Une **force de frottement visqueux**  $\vec{F}_s$  appelée "Drag Force", s'opposant au mouvement

de la goutte est également exercée par la phase continue :

$$\vec{F}_s = -6\pi\mu_c R\vec{V} \quad (1.15)$$

$V$  [m/s] étant la vitesse de la goutte.

**La force de masse ajoutée** ou "virtual mass force" apparaît lorsque la vitesse relative d'une goutte change et n'est présente qu'en régime instationnaire. S'opposant au mouvement, les phases d'accélération et de décélération sont plus lentes. Dans cette configuration, on peut aussi citer **la force de Basset** qui intervient lorsque la vitesse relative de la goutte évolue (cas de la sédimentation où  $V$  augmente jusqu'à atteindre une valeur asymptotique). La force de Basset décrit l'inertie de la couche visqueuse qui s'adapte aux nouvelles conditions cinématiques avec un certain retard qui a tendance à ralentir la particule.

Dans le cas où le système d'étude subirait un mouvement de rotation en plus de sa translation, **une force de portance**  $\vec{F}_p$  (Lift force dans la Fig. 1.6) serait exercée. Cette force résulte de plusieurs contributions dont l'effet Magnus. Rubinow et Keller ont établi une expression analytique de la force de portance [78] :

$$\vec{F}_p = \pi\rho_c R^3 \vec{\Omega} \wedge \vec{V} \quad (1.16)$$

avec  $\vec{\Omega}$  la vitesse de rotation de la goutte et  $\vec{V}$  sa vitesse relative.

Une interaction de type moléculaire peut aussi apparaître : le mouvement brownien. Il décrit le mouvement d'apparence aléatoire et désordonné d'une particule dans un fluide. Il a été découvert par Robert Brown en 1826. En 1905, Einstein démontre que ce mouvement résulte des collisions entre molécules des deux fluides [79,80] et introduit **le coefficient de diffusion brownien**  $C_B$  [ $m^2/s$ ] par l'équation de Stokes-Einstein :

$$C_B = \frac{kT}{6\pi\mu_c R} \quad (1.17)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann [J/K] et  $T$  la température de la phase continue. Il suffit de multiplier  $C_B$  par le rayon de la goutte d'eau afin de retrouver l'expression de la vitesse du mouvement brownien  $V_B$ .

$$V_B = \frac{kT}{6\pi\mu_c} \quad (1.18)$$

Si l'on considère maintenant une goutte d'eau parmi plusieurs autres gouttes dispersées dans une phase huileuse, il est inévitable de considérer les interactions des gouttes entre elles. Elles peuvent être classifiées en deux catégories : les forces de répulsion et d'attraction.

- Les interactions répulsives  $F_R$  résultent principalement de la charge électrostatique développée par les gouttes dispersées. Puisque dans les émulsions, les particules sont de même nature, il en résulte une répulsion prévenant les collisions. La norme de cette force dépend de la charge développée par les gouttelettes dispersées, de leur morphologie et est inversement proportionnelle au carré de la distance  $h$  entre deux gouttes

( $F_R \propto \frac{1}{h^2}$  : Loi de Coulomb) [31, 81].

- Les interactions attractives, relatives à la structure atomiques des constituants, proviennent des forces de Van der Waals ( $F_{VdW}$ ), plus précisément de la force dispersive de London entre deux dipôles induits, le module de  $F_{VdW}$  étant  $\propto \frac{1}{h^6}$  [31, 81]. Il apparaît donc que le rapport entre forces attractives et répulsives est  $\propto \frac{1}{h^4}$ , ce qui traduit une domination des forces attractives pour des distances très faibles.

## Processus réversibles

Lorsqu'une goutte d'eau dispersée dans l'huile n'est soumise à aucune interaction autre que sa gravité et la résistance visqueuse, un phénomène appelé **sédimentation** se produit. Dans cette configuration où les forces se compensent, il est possible de déduire l'expression de la vitesse de sédimentation  $V_s$  :

$$V_s = \frac{2\Delta\rho g R^2}{9\mu_c} \quad (1.19)$$

avec  $\Delta\rho = \rho_c - \rho_d < 0$ .

Lorsque  $\Delta\rho < 0$ , on observe la précipitation de la phase dispersée. Dans le cas d'émulsions O/W, on observerait du crémage, phénomène similaire à la sédimentation mais avec une ascension de la phase dispersée. Si l'on compare la vitesse de sédimentation à la vitesse caractéristique du mouvement brownien  $V_B$  (Eq. 1.18), on obtient :

$$\frac{V_s}{V_B} = \frac{12\Delta\rho\pi g R^4}{9kT} \quad (1.20)$$

On remarque que ce ratio est proportionnel à  $R^4$ . Ceci voudrait dire que pour des macro-émulsions, le phénomène de sédimentation serait dominant, entraînant éventuellement une séparation de phases. Par contre, pour les nano et micro-émulsions, où la contribution du rayon moyen est moins notable, les mouvements browniens dominent les effets inertiels, ce qui engendre de la **floculation**. Ce phénomène peut être défini comme la formation d'agrégats de gouttelettes d'eau, destinés à précipiter au fond du récipient.

La floculation est principalement due aux forces attractives  $F_{VdW}$ , qui restent tout de même insuffisantes pour causer la rupture du film séparant deux gouttes, et donc causer leur coalescence. Pour cette raison, les processus comme la sédimentation et la floculation restent réversibles, c'est-à-dire qu'ils permettent un environnement propice à la coalescence (du fait de la réduction des distances entre gouttes) [82], mais ne sont pas inéluctablement responsables de la déstabilisation de l'émulsion. Une simple agitation permet de revenir à l'état dispersé initial.

## Processus non-réversibles

Comme il a été précisé précédemment, les processus réversibles (sédimentation ou floculation) sont les prémisses de phénomènes de séparation de phases tels que la **coalescence** [10], qui peut être définie comme la "fusion" de deux gouttes dispersées pour n'en former qu'une

seule. Il est facile de démontrer qu'un événement de coalescence permet de réduire le niveau d'énergie du système dispersé.

Considérons un état initial où deux gouttes d'eau dispersées de rayon  $R_1$  et séparées d'une distance  $h$ . Quand  $\frac{h}{R_1} \gg 1$ , les interactions attractives peuvent être négligées, et la vitesse des gouttes est donnée par le Eq. 1.19. Dans le cas où  $\frac{h}{R_1} \simeq 1$ , on ne peut plus négliger les interactions hydrodynamiques, et ces gouttes coalescent pour former une goutte de rayon  $R_2$  représentant l'état final. La loi de conservation de la masse permet d'exprimer  $R_2$  en fonction de  $R_1$  tel que :

$$R_2 = \sqrt[3]{2} R_1 \quad (1.21)$$

On peut donc constater que le ratio entre les énergies internes initiale  $U_1$  et finale  $U_2$  est inférieur à 1, et qu'il y a donc bien perte d'énergie.

$$\frac{U_2}{U_1} = (2)^{-\frac{1}{3}} \simeq 0.79 < 1 \quad (1.22)$$

Plusieurs étapes composent le phénomène de coalescence, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.7.

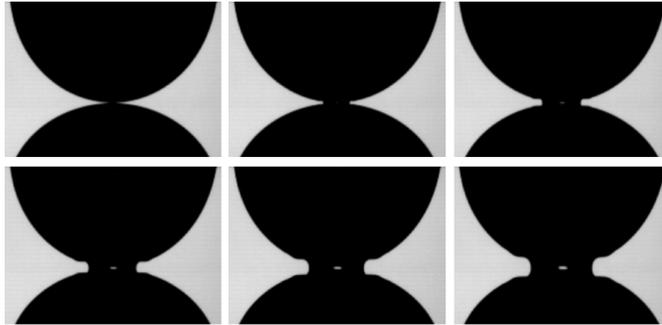


FIGURE 1.7 – Prémisse de la coalescence de deux gouttes d'eau [83]

- Le drainage de la phase continue située entre les interfaces des deux gouttes sur le point de coalescer. Celles-ci se stabilisent à une distance  $h_0$ , et sous l'influence de leur pression interne, elles subissent des déformations (Fig. 1.8).
- La rupture du film de la phase continue à l'interface de deux gouttes et la formation d'un canal permettant un écoulement régi par la différence de pression entre les gouttes. L'épaisseur du film entourant les gouttelettes diminue jusqu'à une épaisseur critique  $e_{crit}$ , dont l'expression a été obtenue par Chesters et al. [84] :

$$e_{crit} = \left( \frac{A_{Ham} R}{8\pi\gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.23)$$

avec  $A_{Ham}$ , la constante d'Hamaker.

- Augmentation du rayon du canal  $r_{min}$  entre les deux gouttes jusqu'à la formation d'un seul même volume sphérique.

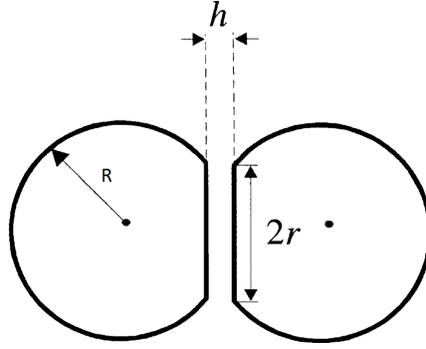


FIGURE 1.8 – Déformations subies par deux gouttes sur le point de coalescer [10]

Les étapes de drainage et de rupture du film étant des processus cinétiques, on peut donc aussi considérer la coalescence comme un processus cinétique. En effet, certains auteurs [24, 85, 86] ont établi un modèle pouvant caractériser la coalescence par un paramètre cinétique  $f_{coal}$  avec :

$$f_{coal} = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1.24)$$

$E_a$  étant l'énergie nécessaire pour la formation du canal et  $f_0$  la fréquence propre de cet événement.

D'autres travaux [83, 87, 88] ont permis d'identifier différents régimes de coalescence, grâce notamment au nombre d'Ohnesorge  $Oh$  adimensionnel, qui décrit le rapport entre forces visqueuses, forces inertielles et interfaciales (Eq. 1.25) :

$$Oh = \frac{\mu_c}{\sqrt{\rho\gamma R}} \quad (1.25)$$

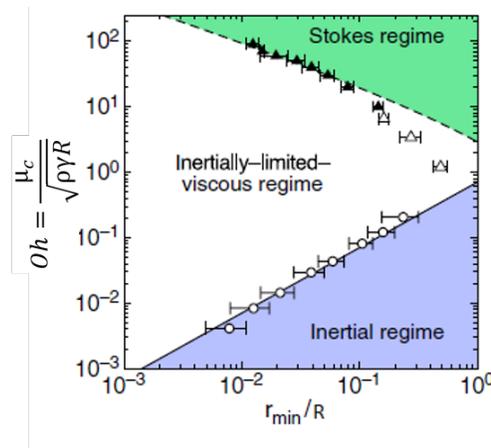


FIGURE 1.9 – Régimes de coalescence identifiés [88]

Comme on peut le constater sur la Fig. 1.9, l'étude de l'évolution du rayon du col de coalescence, représenté par le rapport  $\frac{r_{min}}{R}$  permet de définir trois régimes de coalescence.

- Le régime inertiel où le rayon du col évolue selon  $r_{min} \propto t_{coal}^{\frac{1}{2}}$ ,  $t_{coal}$  étant le temps mesuré à partir du moment initial de contact entre les deux gouttes. Le col de coalescence peut être défini comme la connexion, le pont liquide qui se forme entre deux gouttes (Fig. 1.7).
- Le régime de Stokes où les forces visqueuses dominent l'évolution du système. Dans ce cas, le rayon du col évolue de manière linéaire  $r_{min} \propto t_{coal}$ .
- Un troisième régime est identifié par Paulsen en 2011, appelé ILV pour *Inertially Limited Viscous regime* [87]. Il démontre qu'aux premiers instants suivant la formation du pont liquide, les équations propres au régime visqueux (de Stokes) ne sont pas applicables, et que l'on ne peut négliger les effets inertiels. Ce régime décrit donc la contribution similaire des différentes forces : visqueuses, interfaciales et inertiels.

Les émulsions ont été définies précédemment comme un mélange de deux fluides non-miscibles. Rigoureusement, cette affirmation n'est pas exacte, car la non-miscibilité correspond en réalité à une très faible solubilité d'un fluide dans l'autre. Si l'on ajoute les effets de cette solubilité (aussi faible soit-elle) à la polydispersité engendrée naturellement par des événements de coalescence, un phénomène appelé **murissement d'Ostwald** se produit [89]. Il peut être défini comme la disparition des plus petites gouttes, leur diffusion à travers la phase continue pour rejoindre des gouttes plus grandes (ayant déjà coalescé). Ce processus est régi par un gradient de pression de Laplace  $\Delta P_{Laplace}$  :

$$\Delta P_{Laplace} = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.26)$$

La pression étant plus importante dans les gouttes de plus petits rayons, le transfert de masse se fait donc des plus petites gouttes vers les plus grandes. La Fig. 1.10 montre bien la différence entre le murissement d'Ostwald et la coalescence.

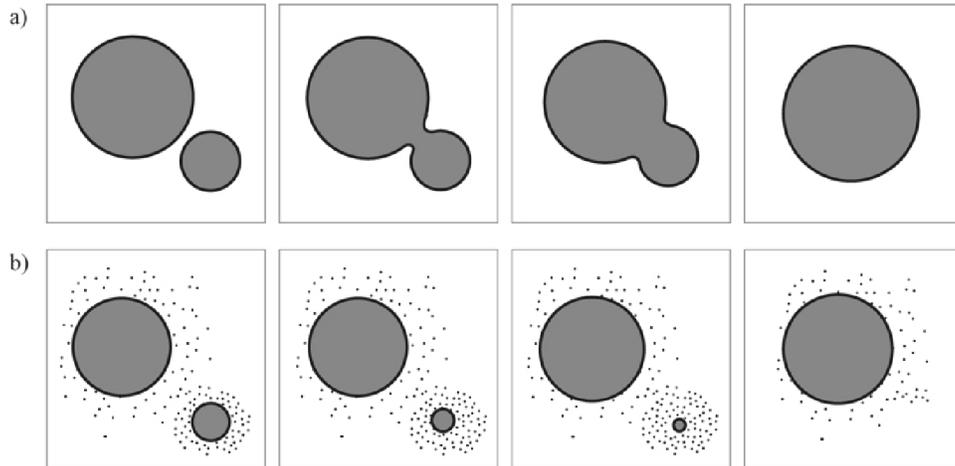


FIGURE 1.10 – Comparaison entre la coalescence (a) et le murissement d'Ostwald (b)

Lifshitz and Slyozov [90] ont proposé un modèle mathématique décrivant l'évolution tem-

porielle du rayon moyen des particules sous l'influence du murissement d'Ostwald :

$$\langle R \rangle^3 - \langle R_0 \rangle^3 = \frac{v_M^2 D_{diff} \gamma c_\infty}{9R_g T} t \quad (1.27)$$

avec  $c_\infty$  la solubilité de la phase dispersée,  $D_{diff}$  le coefficient de diffusion de la phase dispersée [ $m^2.s^{-1}$ ],  $R_g$  la constante des gaz parfaits [ $J/(kg.mol.K)$ ],  $t$  le temps [s], et  $v_M$  le volume molaire [ $m^3.mol^{-1}$ ]. Jiao et al. [91] confirment la relation décrite dans l'Eq. 1.27 en mesurant l'évolution du rayon  $R$  en fonction du temps pour plusieurs phases continues (Fig. 1.11).

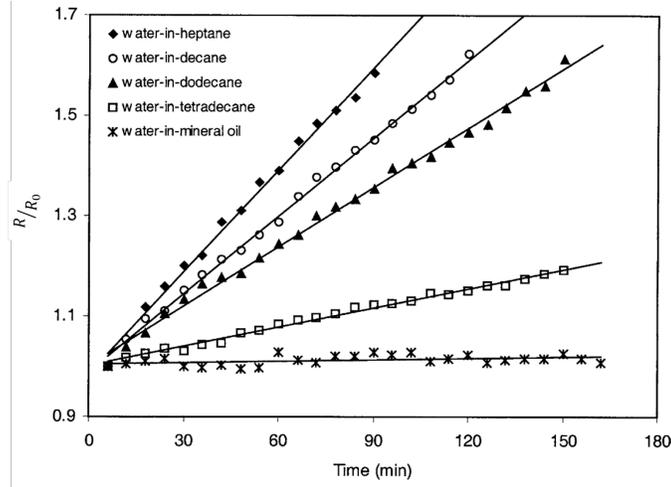


FIGURE 1.11 – Évolution temporelle du rayon normalisé d'une goutte d'eau dispersée dans des hydrocarbures [91]

## Utilisation de surfactants

Afin d'éviter une séparation de phase dans un système dispersé, il est nécessaire d'inclure un troisième produit durant la réalisation de l'émulsion. Celui-ci aurait pour principal objectif une stabilité de l'interface liquide/liquide et donc de l'émulsion. Ces produits de liaisons sont appelés émulsifiants ou surfactants (SURFace ACTive AgeNTS) [92]. Une des définitions du surfactant est donné par McClements en 2005 [93] où il le décrit comme toute substance pouvant être absorbée par l'interface et réduire la tension interfaciale  $\gamma$  afin d'éviter la coalescence des gouttes. En effet, le niveau d'énergie interne d'une émulsion est directement proportionnel à la tension interfaciale (Eq. 1.3). Réduire la valeur de ce paramètre entraînerait un état énergétique plus stable. La molécule de l'émulsifiant comporte généralement deux parties aux polarités différentes : une partie hydrophobe et apolaire, l'autre étant hydrophile et polaire (Fig. 1.12).

La présence de surfactant à l'interface, à une concentration  $C_s$ , intensifie les interactions

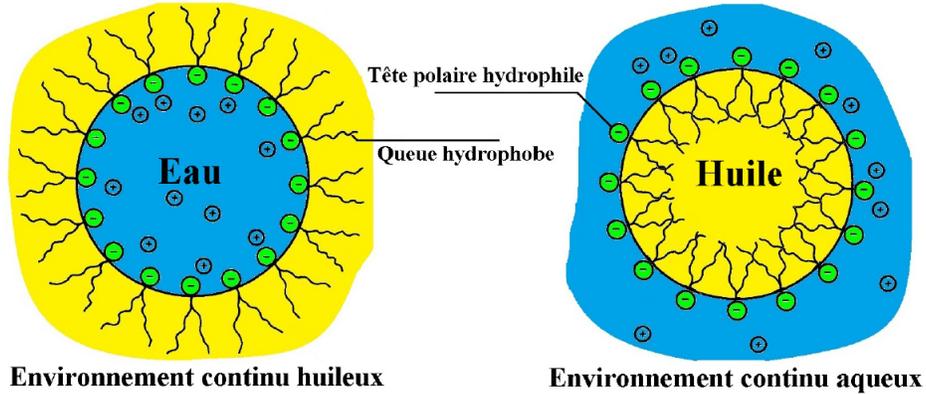


FIGURE 1.12 – Schéma d'une goutte dispersée en présence de surfactant [94]

entre la phase continue et la phase dispersée et tend à réduire la tension interfaciale (Eq. 1.28) [95] :

$$\frac{d\gamma}{d\ln(C_s)} = -R_g T \frac{n}{S} \quad (1.28)$$

avec  $\frac{n}{S}$  la concentration du surfactant à l'interface [mol/m<sup>2</sup>].

Deux paramètres sont déterminants pour le choix et la formulation des surfactants : le **HLB** pour Hydrophilic-Lipophilic Balance qui concerne la nature et les propriétés du surfactant, et le **CMC** pour Critical Micelle Concentration qui permet de calculer la quantité optimale de surfactant à incorporer.

Le HLB est la caractéristique la plus utilisée pour classer l'émulsifiant. Elle définit le rapport entre ses groupements hydrophiles et la longueur de son enchaînement lipophile [34]. Davies [96] propose une méthode pour calculer le HLB (Eq. 1.29)

$$HLB = \sum HLB_{groupehydrophile} - \sum HLB_{groupehydrophobe} + 7 \quad (1.29)$$

Type d'émulsion	Valeur HLB	
	Poré, 1992 [34]	Uniqema, 2004 [97]
Antimousse	1.5-3	1-3
Emulsion W/O	3-6	4-6
Mouillant	7-9	7-9
Emulsion O/W	8-13	8-16
Sol. détergentes	13-15	13-15
Sol. solubilisantes	15-18	13-18

Tableau 1.5 – HLB des différents surfactants

Un émulsifiant avec un HLB compris entre 1 et 6 est donc de nature hydrophobe et donnera

des émulsions de type W/O. Si le HLB est  $> 10$ , il sera plus de nature hydrophile et permettra la réalisation d'émulsions O/W. Le Tab. 1.5 propose une indication des valeurs de HLB pour différents systèmes dispersés. Dans le cas d'un mélange de surfactant, qui peut être nécessaire pour une meilleure stabilité, l'Eq. 1.30 donne la valeur du HLB équivalent  $HLB_{eq}$  fonction des HLB des composants  $HLB_{S_i}$  et de leur masse  $m_{S_i}$  :

$$HLB_{eq} = A.HLB_{S_1} + B.HLB_{S_2} \quad (1.30)$$

$$A = \frac{m_{S_1}}{m_{S_1} + m_{S_2}} \quad (1.31)$$

$$B = \frac{m_{S_2}}{m_{S_1} + m_{S_2}} \quad (1.32)$$

Lorsque le surfactant est dissous, il s'organise en micelles autour de l'interface. La forme et la taille de ces micelles dépendent de la géométrie des groupes lipophiles et hydrophiles, des interactions entre les molécules de surfactants, mais aussi de leurs concentrations [98]. Comme nous l'avons énoncé (Eq. 1.28),  $\gamma$  a tendance à diminuer en fonction de la concentration de surfactant, jusqu'à une valeur critique appelée CMC, au-delà de laquelle elle reste constante (Fig. 1.13).

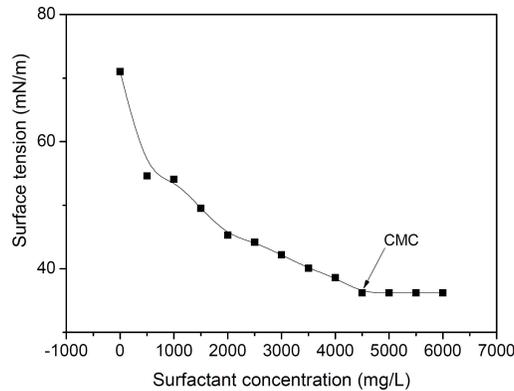


FIGURE 1.13 – Évolution de  $\gamma_{W/O}$  en fonction de la quantité de surfactant [99]

## 1.3 Le phénomène de micro-explosion

### 1.3.1 Introduction

La présence de l'eau dans la phase huileuse, sous forme de gouttelettes dispersées, peut entraîner une optimisation de la combustion d'un carburant. En effet, un phénomène de nature physique se produit : **la micro-explosion**.

Le concept de micro-explosion a été introduit par Ivanov et Nefedov en 1965 [100]. Elle se définit comme l'atomisation d'une gouttelette d'émulsion sous l'effet d'un important flux thermique dans une flamme par exemple (voir Fig. 1.14) :

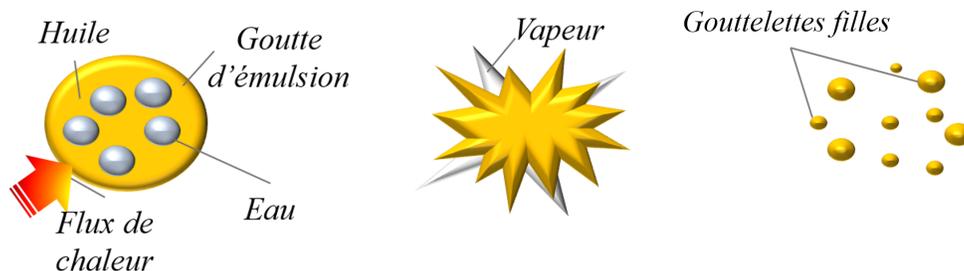


FIGURE 1.14 – Schéma de la micro-explosion d'une goutte d'émulsion W/O

Considérons une goutte d'émulsion W/O portée à haute température. Étant donné la différence entre les températures de saturation (à  $P = P_{atm}$ ) (Tab. 1.6), il est acceptable d'affirmer que la phase dispersée aura atteint sa température de saturation avant la phase continue. Ceci entraîne un changement de phase, une expansion volumique de l'eau qui désintègre la phase d'huile en plusieurs gouttelettes filles.

Fluide	Formule Brute	Point d'ébullition [C]	Capacité thermique [J/kg.K]
Eau	$H_2O$	100	4185
n-octane	$C_8H_{18}$	125	2289
n-décane	$C_{10}H_{22}$	174	2857
n-tetradécane	$C_{14}H_{30}$	255	2209
n-pentadécane	$C_{15}H_{32}$	270	2214
n-hexodécane	$C_{16}H_{34}$	287	2210

Tableau 1.6 – Températures de saturation et capacités thermiques de l'eau et de différents n-alkanes à  $P = P_{atm}$  et  $25^\circ C$

Un nombre non négligeable de travaux et contributions scientifiques ont eu pour sujet la combustion de carburants émulsionnés à l'eau [3, 5, 8, 101–106]. Trois points importants, qui seront approfondis par la suite ont été observés expérimentalement.

- Une réduction des émissions polluantes, gazeuses et solides. C'est principalement dû à l'accroissement de la surface d'échange air/carburant qui est supérieure quand le carburant se présente sous la forme de gouttelettes issues de la micro-explosion. En effet, ces gouttelettes étant naturellement plus petites que la goutte d'émulsion mère, leur durée d'évaporation en serait réduite ( $D^2$ -law) [107], ce qui permettrait donc une combustion plus complète.
- Il a été observé expérimentalement que la température à l'intérieur de la goutte d'émulsion peut atteindre  $190^\circ C$ , soit  $90^\circ C$  de plus que la température de saturation de l'eau [5] (la température est mesurée grâce à un thermocouple inséré dans une goutte d'émulsion eau/gasoil, chauffé par effet Leidenfrost). On peut donc conclure que les gouttelettes d'eau peuvent se trouver dans un **état métastable** ( $T > T_{sat}$ ) avant l'atomisation. Cet état métastable est une forme de stockage d'énergie qui permet un changement de phase plus "violent" et donc une meilleure "qualité" d'atomisation.

- La micro-explosion se caractérise aussi par un comportement aléatoire. En effet, pour certaines compositions d'émulsions, il apparaît que l'énergie délivrée par le changement de phase des gouttelettes dispersées n'est pas suffisante pour atomiser la phase continue. Ce phénomène est appelé **puffing**. Il peut être défini comme une atomisation incomplète, où l'énergie de changement de phase est convertie essentiellement en énergie cinétique (la phase continue est souvent éjectée à une vitesse  $V$ ) et très peu en travail mécanique permettant la fragmentation de la phase continue.

### 1.3.2 Atomisation et combustion de gouttes d'émulsion W/O

#### Introduction

Dans cette partie, nous aborderons les conclusions tirées de plusieurs travaux expérimentaux traitant du phénomène de micro-explosion d'une goutte d'émulsion W/O isolée, notamment les conséquences sur de sa combustion. Ce phénomène d'atomisation sera approfondi, avec une analyse de la "vie thermique" d'une goutte d'émulsion et de son comportement. Il a été observé que la température à laquelle la phase dispersée change de phase peut être supérieure à la température de saturation. Un intérêt sera donc porté sur l'état métastable avec une approche thermodynamique et sur les processus entamant la nucléation et donc le changement de phase.

#### Méthodes expérimentales

Différentes approches expérimentales ayant pour objectif l'étude de la micro-explosion d'une goutte d'émulsion W/O isolée et individuelle sont disponibles dans la littérature. L'une des plus utilisées est la méthode de **Drop Tower** ou la technique de goutte en chute libre [108, 109].

Cette méthode a pour objectif de simuler des conditions de micro-gravité pendant la chute libre de la goutte d'émulsion et sa combustion (Fig. 1.15). Les expériences de micro-gravité sont de plus en plus attractives surtout dans les domaines de la mécanique des fluides et de la combustion [108–111]. En effet, il est plus facile de modéliser numériquement les conditions de la symétrie sphérique de la combustion. Il est donc possible d'étudier le comportement de la goutte d'émulsion pendant sa chute ainsi que la micro-explosion en l'enregistrant avec une caméra rapide.

Une autre approche expérimentale est applicable à l'étude de gouttes isolées : il s'agit de la technique de la plaque chauffante, permise par **l'effet Leidenfrost** [112]. Considérons une plaque chauffée à une température  $T$  sur laquelle on dépose des gouttes d'eau. Lorsque la valeur de  $T$  est faible ( $\approx 120^\circ C$ ), la goutte se dépose sur la plaque, sa température augmente jusqu'à atteindre sa température de saturation ( $100^\circ C$ ), puis change de phase. Si  $T$  augmente ( $> 150^\circ C$ ), on peut remarquer que la goutte commence à s'évaporer à cause du flux de chaleur plus important. Si ce flux est assez puissant, la force générée par la vapeur produite, située entre la goutte et la plaque, finit par compenser le poids de la goutte d'eau, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.16. Ce phénomène, appelé caléfaction permet à la goutte de garder une forme quasi sphérique et d'éviter de s'étaler.

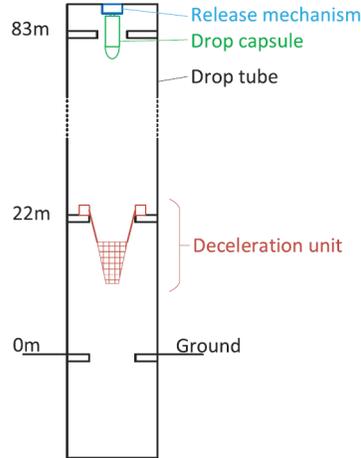


FIGURE 1.15 – Schéma de la Beijing Drop Tower [108]

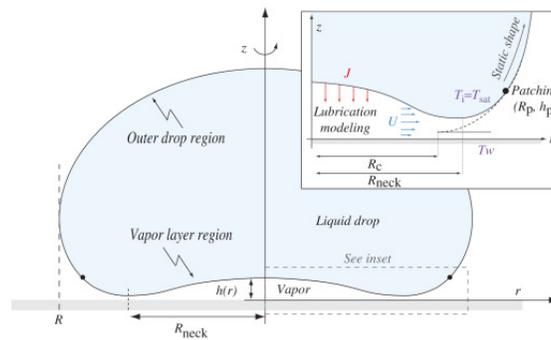


FIGURE 1.16 – Schéma d’une goutte d’eau sous effet Leidenfrost [113]

La présence de vapeur entre la plaque chaude et la goutte réduit les échanges de chaleur entre ces deux éléments, ce qui se traduit par un temps de vie plus long. Plusieurs modèles ont pour objectif de déterminer la température  $T_{Leid}$  à laquelle l’effet Leidenfrost apparaît [112]. D’après les observations, il semblerait que  $T_{Leid}$  dépende de la surface utilisée et sa rugosité [114], des propriétés du liquide [115], mais aussi de la manière de déposer la goutte caractérisée par le nombre de Weber  $We$ . En effet, pour des  $We$  importants (impact plus violent),  $T_{Leid}$  augmente [116].

Comme la technique de la goutte en chute libre, la méthode de la plaque chaude est non intrusive. En effet, les résultats obtenus avec cette méthode ne sont pas dépendants de la contribution plus ou moins importantes de la présence de corps étrangers ou hétérogénéité. Ce n’est pas le cas de la méthode de **la goutte suspendue**. Comme son nom l’indique, dans cette méthode, la goutte de combustible est suspendue à un support et soumise à flux de chaleur (généralement non conducteur). Grâce à sa tension superficielle elle reste attachée au support tout au long de sa durée de vie. Les premières versions de ce dispositif incluent un thermocouple placé à proximité de l’échantillon qui mesure la température de l’environ-

nement [5]. Une autre version du dispositif permet de directement mesurer la température de la goutte en suspendant celle-ci sur un thermocouple, ce qui représente un avantage par rapport aux méthodes expérimentales précédemment décrites.

D'autres méthodes, moins utilisées, peuvent être applicables dans le cas de l'étude de gouttes isolées comme la lévitation acoustique. Cette technique consiste à suspendre une goutte dans l'air en utilisant la pression radiative d'ondes sonores à haute fréquence (15 a 100 kHz) [117] (Fig. 1.17). Le Tab. 1.7 résume les avantages et inconvénients de chaque technique.

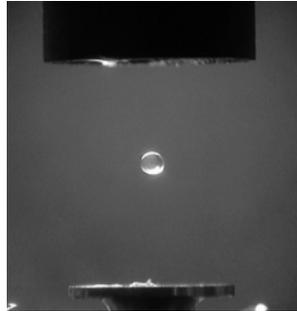


FIGURE 1.17 – Lévitation d'une goutte d'eau [117]

Méthode expérimentale	Avantages	Inconvénients
Goutte suspendue	Montage et réalisations assez simples permettant de mesurer la température au sein de la goutte	Méthode intrusive pouvant biaiser les résultats en provoquant une nucléation prématurée
Drop tower	Méthode non intrusive	Nécessité d'avoir un système de déplacement très précis pour pouvoir suivre la goutte lors de sa chute.
Plaque chaude (effet Leidenfrost)	Méthode non intrusive et non encombrante. Le déplacement des gouttes peut être limité par la géométrie de la plaque	Même constat que pour la méthode Drop tower
Lévitation acoustique	Méthode qui n'implique pas de contact entre la goutte et un solide	Dispositif onéreux, et instabilité de la goutte lorsque celle-ci est chauffée, principalement due à l'augmentation de la température de l'air qui modifie les propriétés de diffusion des ondes

Tableau 1.7: Comparaison des différentes méthodes d'étude de gouttes

## Analyse des phases de la micro-explosion

Comme nous venons de voir dans la section précédente, en utilisant la méthode de la goutte suspendue, il est possible de mesurer l'évolution de la température à l'intérieur de la goutte pendant toute sa durée de vie. Avant de caractériser la vie thermique de la goutte d'émulsion, il est intéressant de visualiser le phénomène de micro-explosion sur une goutte d'émulsion eau/n-tétradécane (5 % d'eau et 0.1 % de SPAN 83) sous l'effet Leidenfrost au moment de l'atomisation.

Mura et al. [18] ont étudié l'évolution de la température au sein d'une goutte d'émulsion (30 % d'eau) suspendue à un thermocouple et chauffée par effet joule (température de la résistance fixée à  $815^{\circ}\text{C}$ ) (Fig. 1.18). Comme nous pouvons le voir, deux signaux correspondant à la configuration avec ou sans goutte d'émulsion sont enregistrés (Fig. 1.18 et Tab. 1.8). Il apparaît sur la Fig. 1.18 que la température à laquelle le changement de phase eau-vapeur a lieu est égale à environ  $180^{\circ}\text{C}$ , soit  $80^{\circ}\text{C}$  de plus que la température de saturation de l'eau à pression ambiante. Ceci confirme l'hypothèse de l'état métastable de l'eau. Dans la section suivante, nous aborderons les différents aspects de cet état métastable ainsi que les mécanismes de rupture.

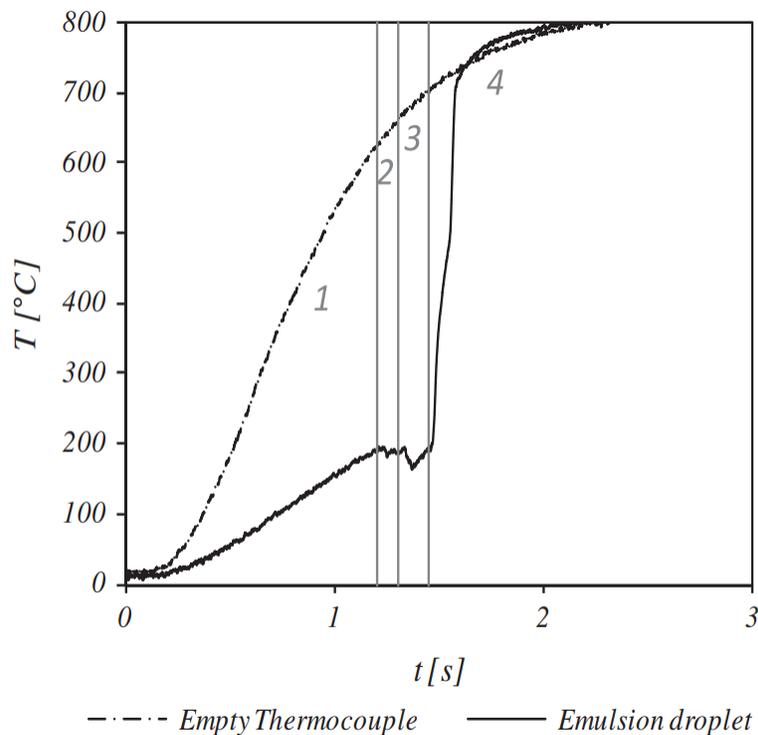


FIGURE 1.18 – Différentes phases de la micro-explosion [18]

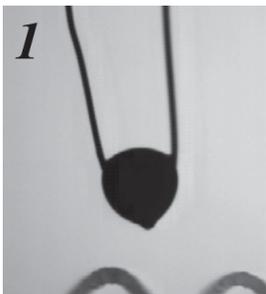
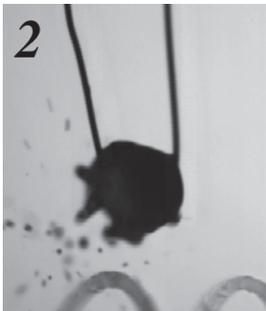
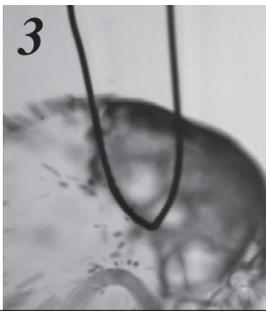
Phase	Visuel	Commentaires
1		La première phase correspond à la durée de chauffe. Des mouvements convectifs apparaissent au sein de la goutte.
2		Des événements de puffings intermédiaires sont observés ( quelques gouttes d'huile sont éjectés). On mesure aussi des petites baisses locales de température correspondant aux changements de phase.
3		Atomisation de la goutte d'émulsion à $T \approx 180^{\circ}C$ ) entraînant une baisse soudaine de température.
4		La température mesurée par le thermocouple augmente jusqu'à la température ambiante

Tableau 1.8 – Différentes étapes de la montée en température d'une goutte d'émulsion

## Rupture d'un état métastable

La métastabilité peut être définie comme la persistance d'une phase dans le domaine de stabilité d'une autre phase (cas de l'eau liquide surchauffée à  $P = P_{atm}$ ) [118]. Trois moyens sont possibles pour atteindre la métastabilité :

- par chauffage isobare (pression constante) au delà de la température d'ébullition
- par réduction de la pression à une valeur inférieure à la pression de saturation (à température constante)
- en faisant varier la température et la pression à volume constant (isochore).

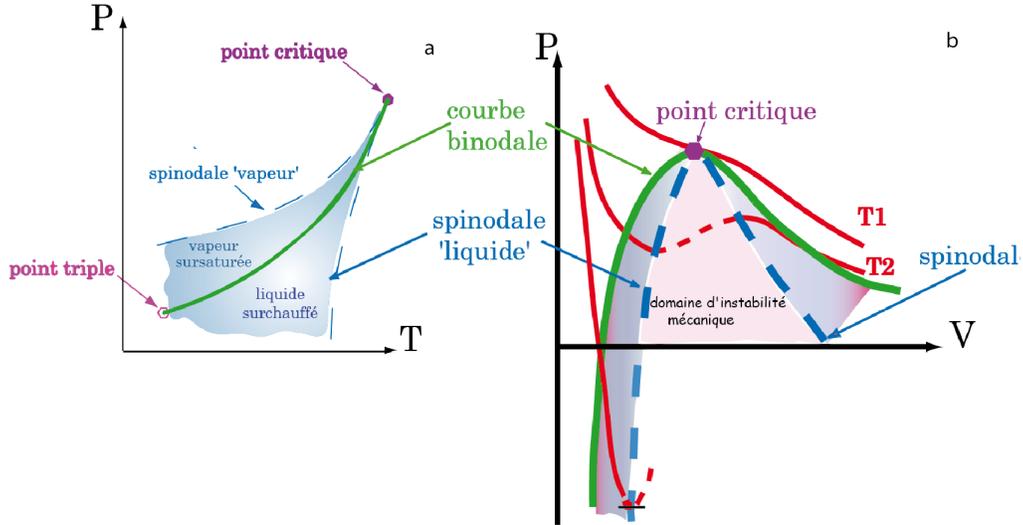


FIGURE 1.19 – Phases stables et métastables dans un diagramme P-T (a) et P-V (b) [118]

D'un point de vue thermodynamique, l'état métastable est intrinsèquement stable pendant un temps fini, et peut aussi être défini comme la région comprise entre la courbe de saturation liquide-vapeur "binodale" et la courbe spinodale (voir Fig. 1.19). Dans cette région, le corps peut rester liquide alors que, selon l'équilibre thermodynamique, un équilibre des phases liquide-vapeur devrait avoir lieu. La limite spinodale peut fortement être influencée par des perturbations comme les fluctuations thermiques et agitations moléculaires et ceci engendrerait un retour vers l'état stable [119]. Les points de la courbe spinodales  $T_{spin}$  peuvent être calculés grâce aux travaux de Law [120] qui s'est basé sur l'équation d'état de Van der Waals :

$$\frac{T_{spin}}{T_{crit}} = \frac{27}{32} + \frac{P}{8P_{crit}} \quad (1.33)$$

où  $P$  est la pression,  $P_{crit}$ ,  $T_{crit}$  la pression et températures critiques.

Plusieurs auteurs ont tenté d'identifier la limite spinodale de l'eau surchauffée. Le Tab. 1.9 regroupe quelques résultats :

Références	Conditions	Limite spinodale
De Luc et al. [121]	Boule de glace plongée dans un bain d'huile chaud $P_{atm}$	122.5°C
Dufour et al. [121]	Technique appelé Bubble Column à $P_{atm}$	178°C
Apfel et al. [122]	$P_{atm}$	279.5°C
Skripov et al. [123]	chaleur pulsée à $P_{atm}$	302°C

Tableau 1.9 – Limites spinodales observées expérimentalement

La rupture de l'état métastable et donc le retour vers un état stable exige une quantité d'énergie, appelée énergie d'activation  $E_a$  (Eq. 1.34) liée à l'existence d'une interface ayant une tension interfaciale non nulle  $\gamma$ . La température de changement de phase est aléatoire, et comprise entre les courbes binodale et spinodale [124].  $E_a$  est décrite par une loi d'Arrhénius :

$$E_a = R_g T^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (1.34)$$

avec  $R_g$  la constante des gaz parfaits, T la température et K le coefficient de vitesse.

Cette rupture d'état se fait selon deux mécanismes.

- **La nucléation hétérogène**, déclenchée soit par des impuretés, des structures internes ou des anomalies de surface [125]. Dans des systèmes dispersés comme l'émulsion, trois zones de nucléation sont possibles en fonction des forces de surface : à l'interface des deux fluides, à l'intérieur du fluide surchauffé ou dans le fluide hôte (phase continue) [118, 126].
- **La nucléation homogène**, dont la théorie a été développée par Volmer et al. [127]. Par la suite, d'autres auteurs ont développé cette théorie en intégrant des vérifications expérimentales [127–129]. Elle permet de calculer le taux de nucléation  $J$  [ $nuclei.cm^{-3}.s^{-1}$ ] en se basant sur une loi d'Arrhenius, en prenant la température comme seul facteur ayant une influence sur la vitesse de nucléation [121]. La formule permettant de calculer J est la suivante (Eq. 1.35) :

$$J = J_0 \exp\left[\frac{-\Delta G}{k_b T}\right] \quad (1.35)$$

où  $-\Delta G$  est l'enthalpie nécessaire pour la formation d'un noyau,  $k_b$  la constante de Boltzmann et T la température de nucléation.

### 1.3.3 Effets macroscopiques de la micro-explosion

#### Introduction

La combustion d'un carburant hydrocarboné est un ensemble de réactions chimiques dont les produits sont nocifs pour l'environnement et la santé. Ceux-ci peuvent être classés

selon leurs états thermodynamiques (gazeux et solide). Dans cette section, les mécanismes de formation des polluants seront rappelés avant de s'intéresser aux effets de la présence de l'eau sur les émissions.

### Effets sur les émissions de polluants gazeux

Les principaux polluants gazeux lors de la combustion sont les oxydes d'azote ( $NO_x$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ) ainsi que des imbrulés gazeux ( $HC$ ).

Les oxydes d'azotes font référence aux molécules suivantes :  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ , mais dans la plupart des cas, seuls le monoxyde d'azote  $NO$  et le le dioxyde d'azote  $NO_2$  sont considérés [130]. Trois mécanismes principaux régissent la formation des  $NO_x$ .

- Les  $NO_x$  d'origine thermique, décrits pour la première fois par Zeldovich et al. en 1946 [131]. En effet, pour des environnements à haute température (dans une flamme, par exemple), on peut observer la rupture du comburant  $O_2$  sous l'influence du flux de chaleur en deux atomes  $O$  avec une énergie de dissociation de 498 kJ/mol [132]. Ceci représente la première étape de la formation du  $NO_x$  thermique puisque l'atome d'oxygène peut réagir avec l'azote et le diazote selon les réactions réversibles suivantes :



- Les  $NO_x$  d'origine combustible. Comme son nom l'indique, l'azote provient de la partie organique du combustible ( $C_x - RNH_2$ ). Dans ce cas, la liaison simple  $C - N$  peut se dissocier plus facilement que la triple liaison reliant deux atomes d'azote  $N_2$  ( $E_{C-N} = 750 \text{ kJ/mol}$  et  $E_{N \equiv N} = 945 \text{ kJ/mol}$ ). Dans cette configuration, la formation du  $NO_x$  combustible ne nécessite pas de très haute température et peut aussi bien se former à basse température. Le rapport entre  $NO_x$  thermique et  $NO_x$  combustible dépend principalement de la teneur du combustible en azote, qui varie de 0.3 à 0.5 % pour les fiouls lourds [132].
- Les  $NO_x$  prompts ou précoces. Comme les  $NO_x$  thermiques, leur formation résulte de la rupture de la triple liaison  $N \equiv N$  et de l'oxydation de l'atome d'azote, cette fois-ci non pas avec les radicaux  $O$  du comburant, mais avec les radicaux  $C-H$  du combustible. La réaction la plus importante intervenant dans cette configuration est :



L'une des méthodes les plus utilisées pour réduire les émissions de  $NO_x$  est d'abaisser la température de la flamme. En effet, la plupart des  $NO_x$  formés sont des  $NO_x$  thermiques dont la formation nécessite de hautes températures. Or, la présence de l'eau permet de diminuer la température de la flamme car le changement de phase eau-vapeur tout comme la chaleur sensible de l'eau consomme une partie de l'énergie thermique dégagée par la flamme. Ces affirmations ont été démontrées par plusieurs travaux étudiant les émissions de la combustion d'émulsion W/O. Le Tab. 1.10 présente les principaux résultats expérimentaux.

Référence	Composition du carburant	Taux de réduction de $NO_x$
Suresh et al. [11]	10% d'eau, Diesel et des nanoparticules de ZnO	35%
Attia et al. [12]	17% d'eau, 0.5 % de surfactant et Diesel	25%
Park et al. [13]	20% d'eau, Diesel Marine Oil	20%
Samec et al. [14]	10% d'eau, Diesel	20%

Tableau 1.10 – Réductions des émissions de  $NO_x$  pour différentes configurations

Les émissions d'imbrûlés gazeux sont logiquement réduits, car, comme il a été précédemment évoqué, la combustion est plus complète. En effet, l'atomisation générant des gouttes filles plus petites, leur évaporation ainsi que la réaction de combustion sont plus rapides. Ceci permet la combustion complète du carburant présent dans la chambre de combustion et donc une réduction des imbrûlés. Le Tab. 1.11 montre les taux de réductions de HC pour des carburants émulsionnés.

Références	Composition du carburant	Taux de réduction de HC
Kumar et al. [133]	5% d'eau, 1% de surfactant et diesel	9.45%
	10% d'eau, 1% de surfactant et diesel	12.16%
	15% d'eau, 1% de surfactant et diesel	14.86%
Singh et al. [134]	5% d'eau, 1% de surfactant (SPAN 80) et diesel	40.2%
	10% d'eau, 1% de surfactant (SPAN 80) et diesel	51.9%
	15% d'eau, 1% de surfactant (SPAN 80) et diesel	57.2%
	20% d'eau, 1% de surfactant (SPAN 80) et diesel	61.1%

Tableau 1.11 – Réductions des émissions de  $HC$  pour différentes configurations

Quant au **monoxyde de carbone**  $CO$ , il est caractéristique d'une combustion incomplète puisqu'il s'agit d'une espèce intermédiaire censée s'oxyder pour former le produit final, le  $CO_2$ . Prenons par exemple la combustion d'un n-alkane, comme le propane ( $C_3H_8$ ). Dans des proportions stoechiométriques, la réaction s'écrit comme suit :



Dans le cas où le comburant est en défaut (combustion incomplète), on aurait :



Dans le cas d'émulsion W/O, la présence de l'eau depuis l'injection permet la production massive de radicaux hydroxyles OH, selon les réactions suivantes :





La présence de ces radicaux hydroxyles permet d'oxyder le monoxyde de carbone qui devient le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) suivant la réaction suivante :



Dans le cas d'émulsion W/O, la production de groupements hydroxyles, due à la présence de l'eau, permet une diminution de la concentration de  $CO$  [5].

### Effets sur les émissions de polluants solides

Lors de la combustion de fluides hydrocarbonés, des particules solides sont émises, dont la taille varie entre 10 nm et 50  $\mu m$  [3]. Deux catégories de particules solides sont formées selon leur taille et mécanismes de formation : les **suies** [0.01-1]  $\mu m$  et les **cénosphères** [5-50]  $\mu m$ .

Les suies sont un agrégat de particules solides (surtout du carbone) sous forme de dépôt et sont principalement formées par des réactions de craquage des fiouls lourds ou distillés [135]. Ces réactions consistent à "craquer" les longues chaînes hydrocarbonées (n-alkane) en chaînes plus légères (n-alkane plus petit, alcène...).



L'Eq. 1.45 représente la réaction de craquage du n-hexane en propane et propène. Les réactions de craquage sont endothermiques et, comme nous pouvons le voir, ne nécessitent pas la présence d'oxygène.

Concernant les cénosphères, leur formation se produit grâce à des réactions de pyrolyse s'effectuant sur les hydrocarbures à un point d'ébullition élevée [3] et gouvernées par la température. Les cénosphères sont concrètement des particules de carbone solide où l'hydrogène a préalablement été extrait [136]. Le nombre et la distribution de taille des cénosphères formées dépend de deux paramètres : les propriétés du carburant dont sa densité [137] et sa teneur en asphaltènes, mais aussi le diamètre des gouttes de carburants [137-139].

Une forte réduction des émissions de ces particules solides est observée dans le cas d'émulsion W/O, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.20. Celle-ci illustre les travaux d'Ochoteren et al. [140] qui ont comparé la concentration de suie pour un carburant classique, et un carburant émulsionné et qui a mesuré une diminution de 81 % de suie. La présence de l'eau engendre plusieurs mécanismes dont les effets permettent une réduction de ces émissions : la diminution de la température de la flamme, une évaporation plus rapide (car liée à la taille des gouttes de carburant), la diminution du taux de réactions de pyrolyse, et une oxydation améliorée grâce au meilleur mélange air/carburant.

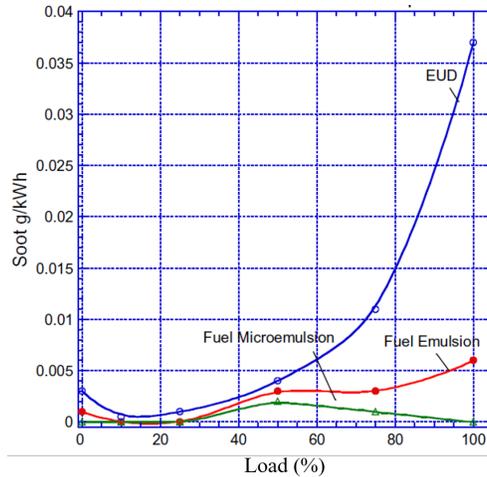


FIGURE 1.20 – Évolution des émissions de suies pour trois carburants. (EUD=Diesel à très basse teneur en soufre) [140]

### 1.3.4 Probabilité de micro-explosion

#### Le puffing

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l’observation expérimentale de la micro-explosion afin de mieux comprendre le phénomène [15–17, 141]. Il apparaît que ce processus d’atomisation n’est pas systématique en fonction de la composition de l’émulsion ou des conditions initiales (méthode et température de chauffe). En effet, pour certaines configurations, on assiste à une atomisation partielle, où le nombre de gouttes-filles (ainsi que leur taille) n’est pas caractéristique d’une micro-explosion. Ce phénomène s’appelle le **puffing**. Deux sortes de puffings peuvent être observés.

- Un puffing dit intermédiaire. Il peut être défini comme le changement de phase d’une faible quantité d’eau dispersée se situant au voisinage de la surface de la goutte d’émulsion. Ce procédé a seulement pour effet de générer le détachement de gouttelettes d’huiles isolées sans compromettre la durée de vie de l’ensemble de la goutte d’émulsion (Fig. 1.21).
- Un changement de phase plus intense qui peut engendrer l’atomisation de la goutte d’émulsion. Cependant, la fragmentation n’est pas efficace étant donné la taille et le volume des gouttelettes générées. Mura et al. [7] ont quantifié ces deux paramètres pour différentes émulsions d’eau/huile qui se différencient par la taille moyenne de la phase dispersée  $\bar{D}$ . Il apparaît qu’il existe une valeur optimale de  $\bar{D} = 5.8\mu m$  pour laquelle le nombre de gouttelettes filles est maximal (voir Fig. 1.22).

Fu et al. [142] définissent la force de micro-explosion comme le travail d’expansion de l’eau s’exerçant sur l’huile dû au changement de phase eau-vapeur. Ils ont établi un modèle en accord avec les observations expérimentales de Mura et al [7]. L’intensité de l’atomisation étant dépendante de la composition (fraction d’eau) et du diamètre moyen de la phase dispersée, il existe donc une taille de gouttelettes dispersées optimale qui correspond à une force de micro-explosion maximale.

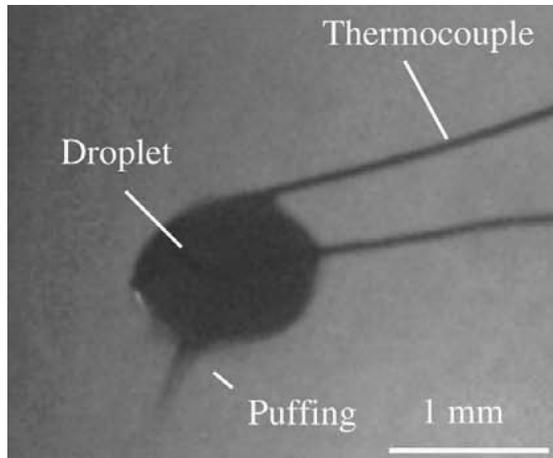


FIGURE 1.21 – Puffing intermédiaire [15]

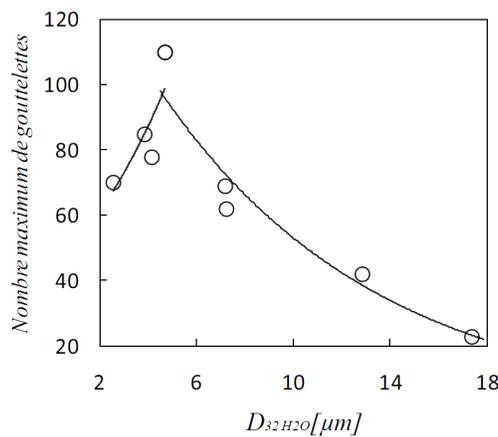


FIGURE 1.22 – Nombre de gouttes filles en fonction du diamètre moyen des gouttes d'eau [7]

Une autre observation majeure décrit la dépendance de la micro-explosion à **la coalescence de la phase dispersée** [6, 7, 20, 21, 143–147]. En effet, la fragmentation est efficace lorsqu'il y a une séparation quasi-complète entre l'eau et l'huile. On peut donc faire la supposition que tous les paramètres affectant la coalescence des gouttelettes dispersées affectent aussi la probabilité de micro-explosion. Si l'on pousse le raisonnement, le puffing se produit pour des émulsions extrêmement stables et fines (en termes granulométriques) où le taux de coalescence est faible. Ainsi, on peut dire que la micro-explosion est régie par les effets ayant une influence sur la stabilité d'une émulsion (i.e. taux de coalescence) [20].

La complexité du phénomène de micro-explosion provient non seulement du fait que beaucoup de paramètres ont une influence directe sur la probabilité de sa réalisation, mais aussi parce qu'ils sont liés entre eux. Dans la section suivante, l'influence de certains paramètres sur la probabilité de micro-explosion sera étudiée, notamment la granulométrie de l'émulsion, sa composition et les conditions dans lesquelles les expériences sont menées.

## Influence de la composition et granulométrie de l'émulsion

La **taille moyenne des gouttes** composant la phase dispersée est le paramètre primordial à maîtriser afin que le taux de micro-explosion soit élevé. En effet, comme il a été précédemment expliqué, différents auteurs ont observé l'existence d'une taille moyenne optimale pour une atomisation efficace [7, 20, 21, 130], dont la valeur dépend des paramètres physiques des fluides utilisés et de la teneur en surfactant. Ceci peut être expliqué par le fait que le phénomène de coalescence est prédominant dans le cas d'une taille moyenne assez élevée. Dans le cas d'une émulsion plus fine (taille plus petite), le phénomène de coalescence devient moins fréquent au profit de la sédimentation des gouttes, ce qui a pour effet de réduire l'efficacité de la micro-explosion.

Par ailleurs, Khan et al. [146] et Mura et al. [143] ont évalué la température à laquelle la micro-explosion a lieu, et il semblerait qu'il y ait une corrélation avec la taille moyenne des gouttes d'eau (Fig. 1.23). En effet, pour des émulsions grossières (taille moyenne élevée résultant d'une coalescence), la température de changement de phase est assez faible, légèrement supérieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , et largement inférieure à la température de micro-explosion dans le cas d'émulsions très fines (environ  $200^{\circ}\text{C}$ ).

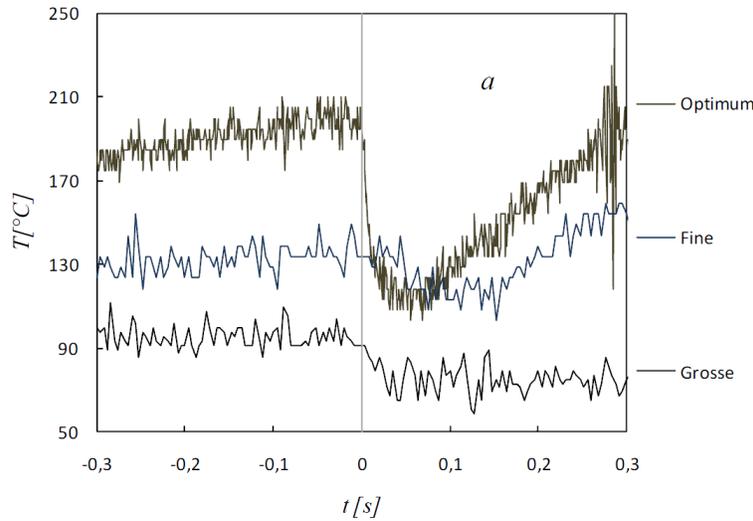


FIGURE 1.23 – Température de micro-explosion pour différents types d'émulsions W/O [18]

La **distribution de taille** est aussi un facteur important. Il est lié au diamètre moyen car une émulsion est d'autant monodisperse qu'elle est fine. Pour des émulsions polydisperses, les phénomènes de coalescence et de murissement d'Ostwald sont prépondérants.

Comme nous l'avons vu précédemment, ces phénomènes sont gouvernés par la différence de pression de Laplace  $\Delta P_{Laplace}$ , inversement proportionnelle au rayon des gouttes. Ainsi pour des émulsions polydisperses, les petites gouttelettes d'eau (pression élevée), ont tendance à se "verser" dans les plus grosses, rétablissant un équilibre des pressions. D'après les observations expérimentales, il semble que la fraction volumique de l'eau joue aussi un rôle

non négligeable. Yamasaki et al. [148,149] ont observé l'évolution du taux de micro-explosion en fonction de la teneur en eau dans une émulsion d'eau/n-dodécane. La fraction massique de l'eau varie entre 10 et 50 %. Il apparaît que la tendance générale est quasiment linéaire (Fig. 1.24). Wang et al [150] (eau et alcools dans diesel) ainsi que Gollahalli et al. [151,152] (eau/diesel) et Jeong et al. [153] (eau/décane) confirment ce résultat en affirmant que plus le volume d'eau est grand plus efficace et puissante est la micro-explosion.

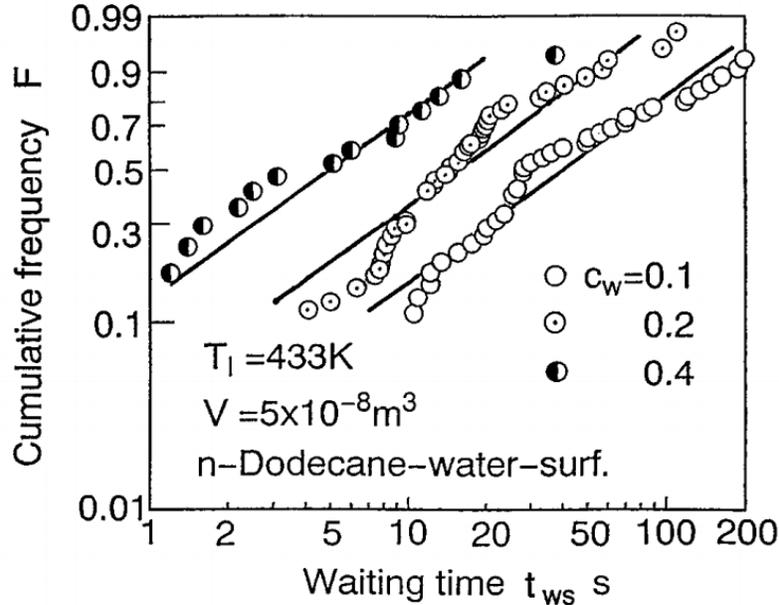


FIGURE 1.24 – Fréquence de la micro-explosion en fonction de la quantité d'eau [149]

### Influence des caractéristiques physiques des fluides

Concernant les caractéristiques physicochimiques des fluides composant l'émulsion, deux paramètres sont influents : la **viscosité de la phase continue**  $\mu_c$  et la **tension interfaciale** eau/huile  $\gamma_{W/O}$ , conditionnée par la nature des fluides et par la quantité de surfactant dans la composition de l'émulsion. L'importance de ces paramètres réside dans le fait qu'ils ont une influence sur la réalisation de l'émulsion et donc sur la taille des gouttes générées (Section 1.3), mais aussi sur la capacité des gouttelettes d'eau dispersées à coalescer (et donc sur la probabilité et l'efficacité de la micro-explosion).

Comme nous l'avons vu auparavant, la quantité de surfactant a une incidence directe sur la tension  $\gamma_{W/O}$ , la relation entre ces deux paramètres étant décrite par l'Eq. 1.28. La teneur en surfactant est un paramètre très étudié par les différents auteurs [144,154–156]. Morozumi et al. [154] ont utilisé deux types de surfactants dans des émulsions de 20% d'eau dans du n-hexadécane (cas A : Solgen 40 ; cas B : mélange de Solgen 40 et Noigen TDS30) avec une proportion variant de 0.5 à 4 %. Nous pouvons voir l'évolution de  $\gamma$  en fonction de la quantité de surfactant (Fig. 1.25).

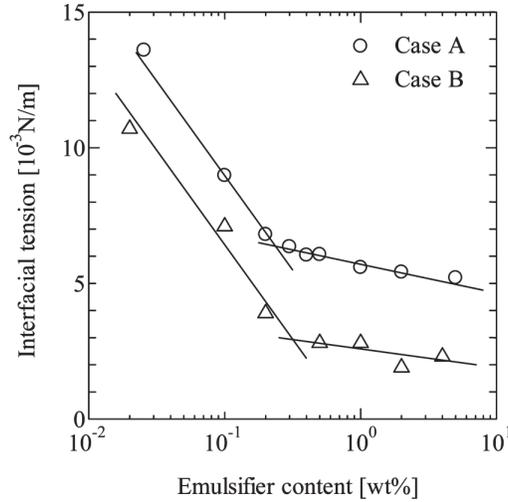


FIGURE 1.25 – Évolution de la tension interfaciale en fonction de la quantité de surfactant [154]

Pour l'influence de  $\gamma_{w/O}$  sur la micro-explosion, l'auteur conclut qu'une augmentation de la teneur en surfactant a des répercussions négatives sur l'atomisation (pas de micro-explosion à plus de 2%) [154]. Le même constat est observé par Khan et al. [144], cette fois-ci pour trois émulsions eau/diesel avec des quantités de surfactants de 0.5, 1 et 1.5%. Il a remarqué qu'en augmentant la quantité de surfactant, la durée de vie de l'émulsion augmente ce qui pourrait engendrer une combustion incomplète. De même, Mura et al. [7] ont réalisé trois types d'émulsions d'eau dans diesel avec des quantités de surfactant (SPAN 83) de 2.5, 5 et 10%. Pour les deux premières compositions (2.5 et 5%), la coalescence des gouttes d'eau est visible, entraînant des atomisations efficaces. Le dernier cas présente un comportement différent : la coalescence n'est pas visible, seule la sédimentation se produit, ce qui rend l'atomisation moins efficace.

En ce qui concerne la viscosité de la phase continue  $\mu_c$ , Yamasaki et al. [148] étudient l'évolution du taux d'explosion pour différentes phases continues, notamment l'huile de silicone et le n-dodécane. Nous pouvons remarquer que pour une composition donnée la fréquence de micro-explosion est légèrement supérieure pour le dodécane. L'influence de  $\mu_c$  réside dans le fait qu'elle réduit le mouvement des gouttes dispersées en imposant des forces de frottement plus importantes (Eq. 1.15). Cela induit la diminution du taux de collision entre gouttes, ce qui a pour effet la réduction du taux et de la dynamique de la coalescence.

### Influence des conditions expérimentales

Par conditions expérimentales sont désignés les paramètres n'étant pas liés à la formulation et à la réalisation de l'échantillon, à savoir la **pression externe** et la **température de chauffe**.

La pression externe n'est pas un paramètre habituellement étudié, la plupart des travaux étant réalisés à la pression atmosphérique. Néanmoins, certaines campagnes expérimentales ont tenu compte de l'influence de ce paramètre [157–159]. Tanaka et al. [159] ont effectué des expériences dans une chambre à haute pression de (0.1 à 0.3 MPa) pour des émulsions eau/n-hexadécane. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.26, le taux de micro-explosion a tendance à augmenter avec la pression. En effet une augmentation de la pression externe correspond à une augmentation du point d'ébullition de la goutte ainsi qu'une réduction de sa durée de vie [150]. Plus récemment, Kim et al [160] ont repris le dispositif expérimental décrit par Tanaka pour des émulsions eau/n-décane et des pressions variant de 5 à 15 bar. Il observe des comportements différents selon les températures de chauffe : pour des faibles températures ( $300^{\circ}\text{C}$ ), la micro-explosion n'est pas observée quelle que soit la valeur de la pression et plusieurs puffings intermédiaires sont observés. En revanche pour  $700^{\circ}\text{C}$ , on observe une augmentation du taux de micro-explosion en fonction de la pression (Fig. 1.26) ainsi qu'une diminution du nombre de puffing. Ceci suggère que le changement de phase est métastable car plus "violent", pour de fortes pressions en températures.

	300 °C	500 °C	700 °C
1 bar			
5 bar			
10 bar			
15 bar			

	Puffing
	Micro-explosion

FIGURE 1.26 – Occurrence de micro-explosion pour différentes pressions et températures [160]

La température de chauffe correspond au flux de chaleur fourni dans la plupart des cas par une résistance chauffante ou une lampe [139] à la goutte d'émulsion. Jeong et al. [153] ont étudié l'influence de la fraction volumique de l'eau (10 à 30%) et de la température de chauffe ( $650$  à  $800^{\circ}\text{C}$ ) pour des émulsions eau/décane. Pour une composition de 30%, ils observent l'évolution du temps de combustion pour différentes tailles de gouttes d'émulsions et températures (Fig. 1.27).

Comme nous pouvons le voir, la durée de vie de la goutte émulsion diminue en fonction de la température. Cette tendance peut être expliquée par une atomisation plus efficace pour les hautes températures, ce qui devrait engendrer des gouttes filles de plus petites tailles et donc un temps de combustion moins élevé.

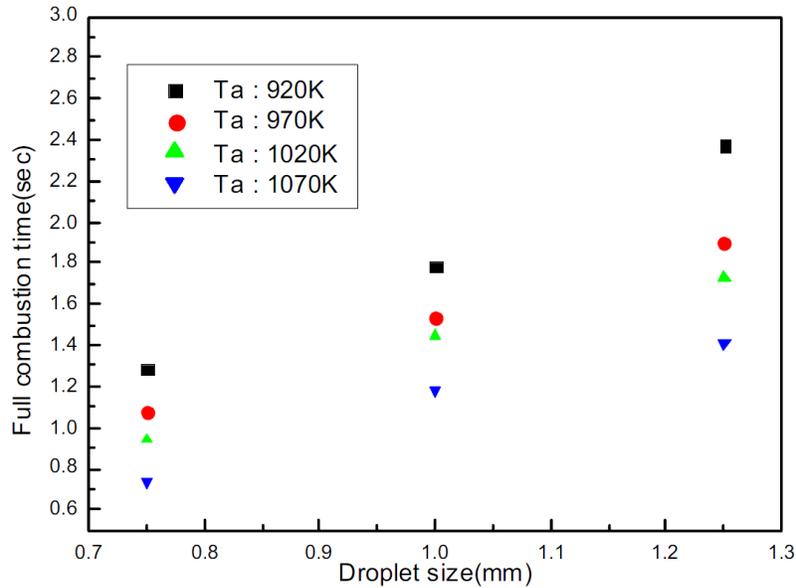


FIGURE 1.27 – Évolution du temps de combustion en fonction de la température pour une émulsion de 30% d'eau dans du décane [153]

## 1.4 Caractérisation des émulsions par diagnostics optiques

### 1.4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, les émulsions sont des systèmes diphasiques où la phase dispersée se présente sous la forme de gouttelettes dont la taille est micrométrique. De plus, les gouttes dispersées ont tendance à coalescer ce qui entraîne une évolution de la distribution de taille et du diamètre moyen. L'aspect instable des émulsions rend leur caractérisation difficile. Afin d'étudier la combustion de ces émulsions, les meilleures méthodes expérimentales disponibles actuellement sont des diagnostics optiques, et ce pour deux raisons.

- La caractérisation optique est non intrusive. Cet aspect revêt une importance plus grande quand l'étude porte sur des phénomènes métastables (comme la micro-explosion). En effet, contrairement à d'autres méthodes comme la goutte suspendue où un thermocouple est situé au milieu de l'échantillon, les diagnostics optiques se basent sur l'interaction lumière-particule (ou goutte) et sur les propriétés de la lumière diffusée.
- Les diagnostics optiques, généralement in situ, offrent le moyen de visualiser les événements qui se produisent sur des échelles de tailles et de temps extrêmement faibles, surtout grâce à la résolution et fréquence d'acquisition très élevées des nouveaux capteurs.

Dans cette section, les théories régissant les interactions lumière-particules seront présentées ainsi que différentes méthodes existantes permettant de caractériser l'évolution temporelle de paramètres primordiaux tels que la température et la distribution de taille.

## 1.4.2 Interactions lumière-particule

### Introduction

Lors de l'interaction entre un faisceau lumineux monochromatique, de fréquence  $f_0$  et une particule de rayon  $R$ , la lumière se diffuse à la fréquence  $f_1$ , dans toutes les directions de l'espace grâce aux trois mécanismes de réflexion, réfraction et transmission. Trois cas de figure se présentent en fonction des fréquences de la lumière incidente et diffusée.

- Lorsque la lumière diffusée est à la même fréquence que la lumière incidente, on parle de diffusion élastique. Il n'y a pas d'échange d'énergie entre le photon incident et la particule/goutte.
- Lorsque  $f_1 \neq f_0$ , la diffusion est dite inélastique, comme dans le cas de la fluorescence.
- Lorsque la source ou le capteur sont en mouvement, la fréquence de l'onde lumineuse varie à cause de l'Effet Doppler. Cette variation dépend principalement de la vitesse de la particule et de la direction de son mouvement.

D'autres types de diffusion comme la diffusion Compton ou Thomson concernent les interactions lumières/particules élémentaires ne seront pas abordées dans ce manuscrit.

### Diffusion élastique

Les premiers modèles théoriques traitant de la diffusion élastique sont basés sur la résolution des équations de Maxwell pour une particule isolée [161] (Tab. 1.46-1.49) :

$$\nabla \cdot \vec{D}_{el} = \varrho_f \quad (1.46)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_{el} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.47)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.48)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_F + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.49)$$

où  $\vec{E}_{el}$  est le vecteur électrique,  $\vec{H}$  le vecteur magnétique,  $\vec{D}_{el}$  l'induction électrique,  $\vec{B}$  l'induction magnétique,  $J_F$  le densité de courant et  $\varrho_f$  **la densité de charge**. Quand l'échantillon est non conducteur, on a  $J_F = \varrho_f = 0$ .

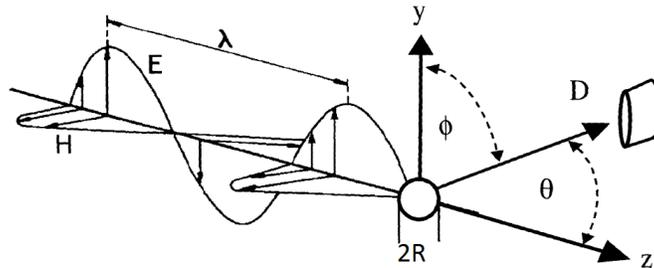


FIGURE 1.28 – Diffusion d'un faisceau de lumière incidente par une particule [161]

Considérons une particule sphérique de rayon  $R$  illuminée par un faisceau lumineux monochromatique (Fig. 1.28). Deux angles sont définis :  $\theta$ , l'angle entre le rayon incident et le rayon diffusé appelé angle de diffusion, et  $\phi$  dit l'angle azimut entre le plan d'observation et le vecteur électrique  $\vec{E}$ . Deux solutions sont possibles selon l'ordre de grandeur de  $x$  avec :

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda} \quad (1.50)$$

**Lorsque**  $x \ll 1$ , on parle de **diffusion de Rayleigh**, qui s'applique pour une particule dont le rayon  $R$  est beaucoup moins important que la longueur d'onde  $\lambda$ . L'objectif des travaux de Lord Rayleigh est de trouver une corrélation entre les propriétés de la particule (taille, forme géométrique, indice de réfraction) et les propriétés de la lumière diffusée. Il définit donc l'intensité de la lumière diffusée  $I$  comme :

$$I = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi \cos^2 \theta) I_0 \quad (1.51)$$

où  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $m = \frac{N_1}{N_2}$  le ratio des indices de réfractons de la particule ( $N_1$ ) et du milieu continu  $N_2$ .

On peut remarquer que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à  $\lambda^{-4}$ . En d'autres termes, la longueur d'onde la plus faible sera diffusée avec la plus forte intensité, ce qui explique la couleur bleue du ciel (le bleu étant la longueur d'onde la plus faible du spectre visible). En fonction de l'angle d'observation, la lumière diffusée peut avoir une polarisation perpendiculaire ( $\phi = 90^\circ$ ) ou parallèle ( $\phi = 0^\circ$ ). Pour le premier cas l'intensité de la lumière diffusée  $I_\perp$  s'écrit :

$$I_\perp = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 I_0 \quad (1.52)$$

On remarque que  $I_\perp$  est indépendant de l'angle de diffusion  $\theta$ . Dans le cas d'une polarisation parallèle, on définit  $I_{//}$  :

$$I_{//} = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (\cos^2 \theta) I_0 \quad (1.53)$$

Pour un nombre  $N$  de particules monodisperses par unité de volume  $v$ ,  $I_{ave}$ , la moyenne arithmétique entre  $I_{//}$  et  $I_\perp$  est :

$$I_{ave} = \frac{9N}{2} \left( \frac{\pi v}{r \lambda^2} \right) \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0 \quad (1.54)$$

En intégrant cette équation sur l'ensemble des angles, on obtient l'intensité de la lumière  $I_{dif}$  sur toute la surface efficace :

$$I_{dif} = \frac{8\pi}{3} R^6 k_{onde}^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (1.55)$$

avec  $k_{onde}$  le nombre d'onde  $k_{onde} = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

Comme il a été précisé, ces solutions analytiques sont valables seulement pour des configurations où la particule est isolée et sa taille est largement inférieure à la longueur d'onde

$(\frac{2\pi R}{\lambda})$ . Cette contrainte de taille est surmontée grâce aux travaux de Lorenz (1890), à la théorie de l'éther connue sous le nom de Lorentz Ether Theory (LET) [161], Mie [162] et Debye [163]. Ces différents auteurs ont introduit la théorie de Mie ou la Lorenz-Mie-Debye solution. Cette théorie est valable seulement si les conditions suivantes sont réunies, et il en est de même pour la diffusion de Rayleigh, présentée précédemment :

- les particules dispersées ont une forme sphérique et sont **isotropes**
- la lumière incidente est monochromatique (une seule longueur d'onde, comme celle issue d'un laser)
- le milieu ou la phase continue n'est pas absorbante

Dans cette configuration,  $I_{\perp}$ ,  $I_{//}$ ,  $I_{ave}$  et  $I_{diff}$  deviennent :

$$I_{\perp} = \frac{1}{R^2 k^2} |I'_1|^2 I_0 \quad (1.56)$$

$$I_{//} = \frac{1}{R^2 k^2} |I'_2|^2 I_0 \quad (1.57)$$

$$I_{ave} = \frac{1}{2R^2 k^2} (|I'_2|^2 + |I'_1|^2) I_0 \quad (1.58)$$

$$I_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.59)$$

où  $a_n$  et  $b_n$  sont des fonctions complexes qui dépendent des propriétés de la particule, de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et de l'angle de diffusion. Ainsi, pour un angle de diffusion donné, la mesure de l'amplitude des ondes diffusées (leurs intensités), de leur fréquence et des interférences rend possible la mesure de la taille de la particule. Une attention particulière devrait être portée sur le choix de l'angle de diffusion, car selon sa valeur, les modes de diffusion sont différents (Fig. 1.29).

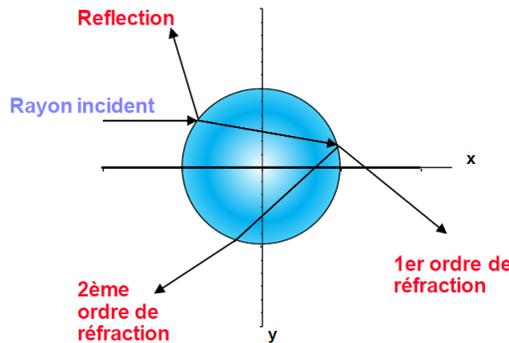


FIGURE 1.29 – Différents modes de diffusion de la lumière par une particule [164]

### Diffusion inélastique

Si la lumière diffusée par une particule a une fréquence  $f_1$  différente de celle de la lumière incidente  $f_0$ , il s'agit d'une diffusion inélastique. Cette variation a été découverte par Raman

en 1928 et elle en porte le nom (Effet Raman) [165]. Le terme inélastique décrit un échange d'énergie entre le photon incident et le milieu qu'il éclaire, d'où la variation de fréquence ( $E = hf$ ). Cet échange d'énergie induit principalement des vibrations moléculaires au niveau de la particule ciblée [166], qui se traduit par un moment dipolaire induit  $\vec{p}$  tel que :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E} \quad (1.60)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\alpha$  la polarisabilité du milieu.  $\alpha$  dépend principalement du déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre  $Q$ .

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q \quad (1.61)$$

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi f_{vib} t) \quad (1.62)$$

où  $f_{vib}$  est la fréquence du mode de vibration.

Ainsi, en combinant les Eqs. 1.61 et 1.62, le moment dipolaire devient :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi f_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q_0 [\cos(2\pi(f_0 + f_{vib})t) + \cos(2\pi(f_0 - f_{vib})t)] \quad (1.63)$$

On peut remarquer que le moment dipolaire dépend de trois fréquences différentes, comme nous pouvons aussi le constater sur la Fig. 1.30 :

- $f_0$  qui est la fréquence incidente. Dans ce cas il n'y pas d'échange d'énergie, et correspond à une diffusion élastique (Rayleigh ou Mie)
- $f_0 + f_{vib}$  et  $f_0 - f_{vib}$ , symétriquement décalé par rapport à fréquence incidente. Ces configurations correspondent respectivement à des diffusion Stokes Raman et Anti-Stokes Raman (Fig. 1.30)

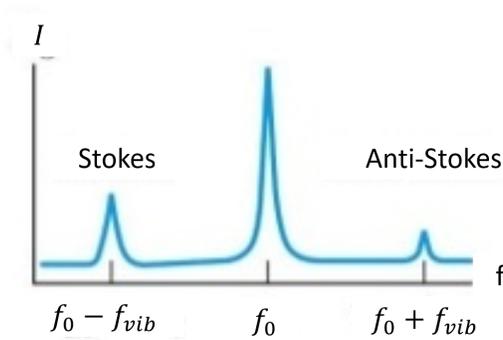


FIGURE 1.30 – Fréquences Stokes et Anti-Stokes Raman

La variation entre fréquence (et donc longueurs d'onde) des faisceaux incident et diffusé est définie par la différence en terme de nombres d'onde  $\Delta\omega$  :

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \quad (1.64)$$

Comme nous le savons, les liaisons moléculaires sont définies par une énergie de transition unique qui les caractérise, et in fine par une variation du nombre d'onde  $\Delta\omega$ . Mesurer ce décalage permettrait ainsi de caractériser les espèces moléculaires, leur composition chimique et même leur température (Thermométrie Raman [167, 168]).

Lorsqu'un faisceau lumineux incident est diffusé, seuls  $10^{-6}\%$  des rayons diffusés sont "inélastiques" et sont généralement de faible intensité comparés à la diffusion élastique. Ce point représente l'une des limites de la spectroscopie Raman, qui a été progressivement remplacée par la spectroscopie infrarouge.

### Diffusion quasi-élastique

Lorsque la distance entre le capteur et la particule varie en fonction du temps, la diffusion est quasi-élastique [161]. Si les diffusions élastiques et inélastiques se basent sur l'étude de l'amplitude et l'intensité de la lumière diffusée, la diffusion quasi-élastique se base sur l'analyse de la variation de fréquence qui se produit lorsque la particule est en mouvement. Dans le cas où le détecteur est fixe, cette variation de fréquence  $\Delta f = f_1 - f_0$  s'écrit :

$$f_1 = \frac{f_0}{1 - \frac{v \cos(\theta)}{c}} \quad (1.65)$$

avec  $\theta$  l'angle que fait le vecteur vitesse  $\vec{V}$  avec la ligne reliant le détecteur et la source lumineuse et  $c$  la célérité de la lumière.

Ainsi, en mesurant expérimentalement la variation de fréquence  $\Delta f$  et en contrôlant l'angle  $\theta$ , il est possible de calculer la vitesse d'une goutte. C'est le principe sur lequel se base la mesure de vitesse par **Laser Doppler Velocimetry** (LDV). Cette technique utilise une source lumineuse et un détecteur stationnaire. Le faisceau incident est diffusé par une particule/goutte en mouvement, et est par la suite détecté par le capteur, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.31.

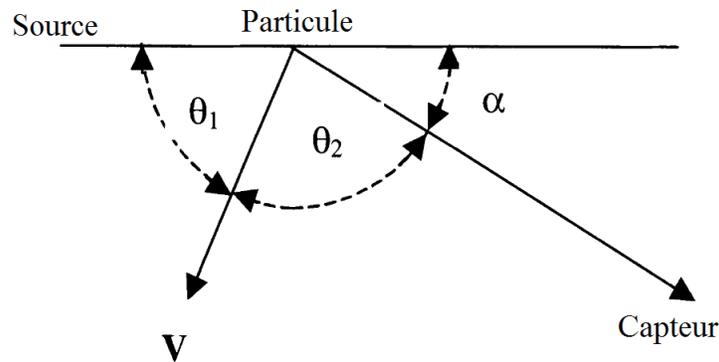


FIGURE 1.31 – Double effet Doppler [161]

Dans cette situation, un double décalage Doppler se produit. En effet, lors de l'interaction lumière/particule en mouvement, la fréquence  $f_0$  du faisceau incident subit une variation  $\Delta f$  telle que  $\Delta f = f_1 - f_0$ . Cette variation de fréquence peut être calculée grâce à l'Eq. 1.65. Selon le même principe, la lumière diffusée, de fréquence  $f_1$  est détectée à une fréquence  $f_2$  par le capteur. Ainsi, la mesure de  $f_2$  permet de remonter à la valeur de la vitesse  $V$  en utilisant l'Eq. 1.65 :

$$\frac{f_1 - f_0}{f_0} = \frac{V}{c} \cos(\theta_1) \quad (1.66)$$

$$\frac{f_2 - f_1}{f_1} = \frac{V}{c} \cos(\theta_2) \quad (1.67)$$

En combinant les Eq. 1.66 et 1.67, on obtient :

$$\frac{f_2 - f_0}{f_0} = 2 \frac{V}{c} \cos(\beta) \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (1.68)$$

avec  $\beta = (\theta_1 - \theta_2)/2$  et  $\psi = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$ . Les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont définis sur la Fig. 1.31.

## Conclusion

Dans cette première partie, un intérêt particulier a été porté à l'étude de la théorie régissant l'interaction lumière-particule et aux différents aspects de la diffusion de la lumière. Ces concepts théoriques ont permis l'émergence de méthodes et techniques expérimentales, surtout dans le domaine de la combustion. Dans les prochaines sections, nous présenterons une description des dispositifs expérimentaux, éventuellement appliqués à la caractérisation des milieux diphasiques et à l'évolution de paramètres physiques comme la distribution de taille ou la température.

### 1.4.3 Mesures de la granulométrie

#### Phase Doppler Anemometry

Dans la section 1.3.2, il a été démontré qu'il était possible de déterminer la vitesse d'une particule en mouvement grâce aux propriétés de la lumière diffusée par celle-ci, cette technique de mesure étant appelée la Laser Doppler Anemometry (LDA).

La **Phase Doppler Anemometry** (PDA) est une extension de la LDA, permettant de mesurer simultanément la vitesse et la taille d'une particule en mouvement. La seule différence entre les deux montages expérimentaux étant l'utilisation de deux capteurs/détecteurs pour la PDA contre un pour la LDA [161]. La PDA a été conçue par Durst et Zare [169] en 1975 et son principe est illustré dans la Fig. 1.32.

$\psi$  représente l'angle d'élévation des capteurs et  $\phi$  l'angle hors-axe. Il s'agit de comparer les signaux Doppler reçus par deux capteurs dont la position est différente. Ces deux capteurs devraient enregistrer le même signal mais avec un déphasage dû aux différents chemins optiques parcourus par les faisceaux et la localisation des deux capteurs (Fig. 1.33).

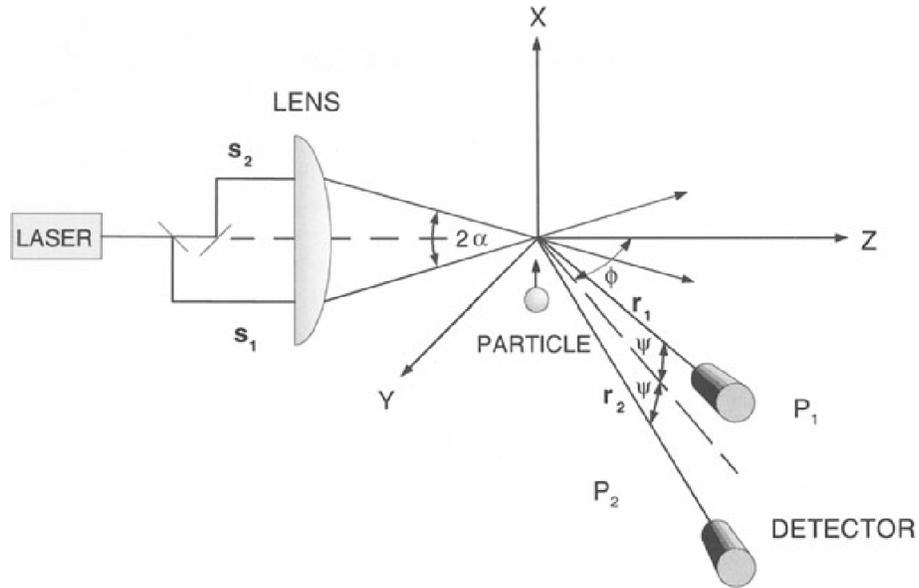


FIGURE 1.32 – Principe de la mesure PDA [161]

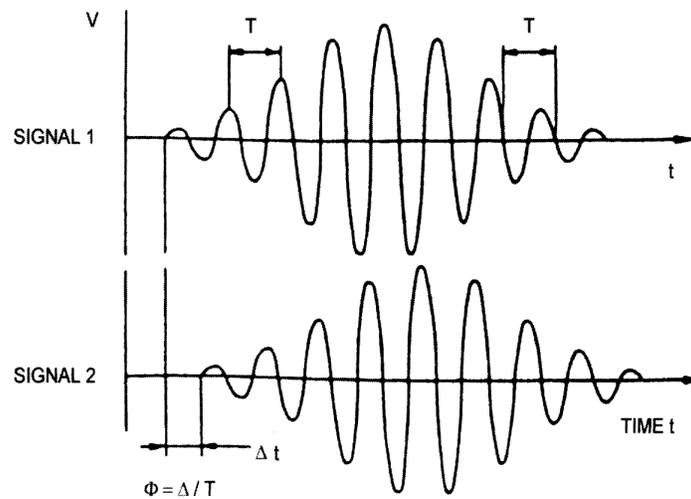


FIGURE 1.33 – Déphasage entre le signal diffusé et le signal de référence [161]

Dans le cas de l'optique géométrique, cette différence de chemin optique  $\Delta\delta$  est directement proportionnelle au diamètre de la goutte  $D$  suivant l'Eq. 1.69 :

$$\Delta\delta = \frac{2\pi D}{\lambda} \frac{2\sin\alpha\sin\psi}{\sqrt{2(1 - \cos\alpha\cos\psi\cos\theta)}} \quad (1.69)$$

Les angles  $\alpha$ ,  $\psi$  et  $\theta$  sont définis dans la Fig. 1.32. La position des capteurs est un élément très important à considérer, car selon l'angle de positionnement du capteur, différents modes de diffusion peuvent avoir lieu (Fig. 1.32)

Différents auteurs ont utilisé cette méthode expérimentale pour la caractérisation de la granulométrie d'une émulsion. Kim et al. [170] ont pu mesurer la distribution de taille d'émulsions eau/diesel, Aruna et al. [171] pour des émulsions huile/eau et Wille et al. [172] pour des dispersions de particules de polystyrène dans l'eau.

Sachant que la PDA n'est valable que pour des particules sphériques, et que dans un écoulement les gouttes ont tendance à se déformer, des critères peuvent s'imposer : Kim et al. [170] considèrent comme sphérique toute particule/goutte dont la sphéricité dépasse 90%. De leur côté, Aruna et al. [171] montrent que la relation décrite par l'Eq. 1.69 n'est linéaire que sur une certaine gamme de tailles où le mode de diffusion est dominé par l'optique géométrique ( $> 10\mu m$ ).

### Spectroscopie par Corrélacion de Photons

La Spectroscopie par Corrélacion de Photons (SCP) est une technique de mesure granulométrique se basant sur l'étude du mouvement brownien de particules dispersées dans une phase continue [62]. Rappelons que le mouvement brownien est le mouvement aléatoire des particules et résulte des collisions entre particules et molécules du fluide continu.

Le mouvement brownien des particules dispersées a pour conséquence des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée (Fig. 1.34), qui est reliée à la vitesse des particules. La relation entre cette vitesse du mouvement brownien  $V_B$  et le rayon  $R$  d'une goutte ou particule est la suivante :

$$R = \frac{kT}{6\pi\mu_c C_B} \quad (1.70)$$

avec  $C_B$  le coefficient de diffusion brownien, proportionnel à  $V_B$ .

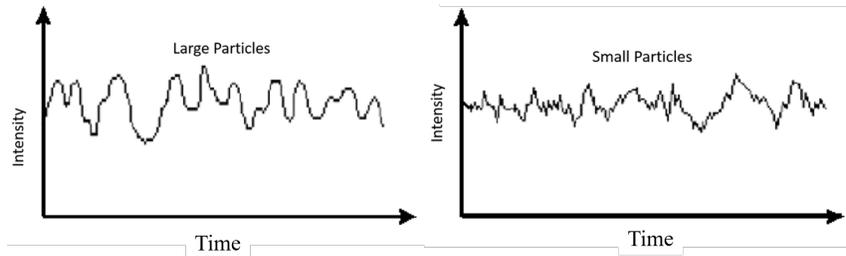


FIGURE 1.34 – Fluctuations du signal diffusé dues au mouvement des particules [173]

Des précautions sont à prendre avec cette méthode car celle-ci n'est utilisable que pour des configurations où le mouvement brownien est dominant. Celui-ci peut être interrompu par de la sédimentation ou des interactions comme la coalescence [171]. De plus, la température du système doit être contrôlée afin d'éviter des mouvements de convection interne, mais aussi de permettre le calcul précis de la viscosité de la phase continue  $\mu_c$ , paramètre important régissant le mouvement brownien. Izquierdo et al. [174] ont utilisé cette méthode pour mesurer la taille de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau à température constante

(25°C), sous la forme de nano-émulsions. La Fig. 1.35 représente l'évolution de la taille des gouttelettes d'huiles dans le temps pour différentes fractions de surfactants.

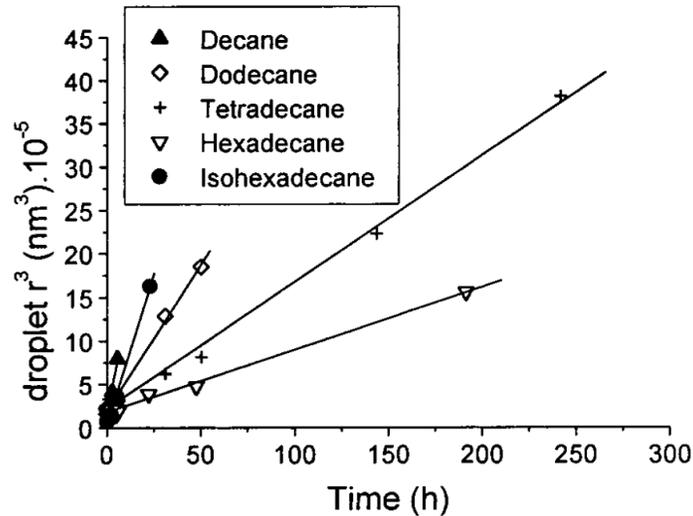


FIGURE 1.35 – Évolution et mesure du rayon moyen des gouttes d'eau dispersées grâce à la PCS [174]

### Autres techniques

D'autres méthodes expérimentales permettent de mesurer la granulométrie des émulsions.

— **La diffraction laser (LD)**. La granulométrie par diffraction laser est une méthode expérimentale se basant sur la mesure de la variation angulaire vers l'avant de l'intensité diffusée par une particule. La distribution spatiale de la lumière diffusée est une fonction du ratio entre taille des particules et longueur d'onde incidente. Les plus grandes particules diffusent la lumière à des angles plus faibles que les petites particules (voir Fig. 1.36). Concrètement, la LD consiste à mesurer l'intensité des anneaux de diffractions et la distance entre eux. La taille des particules est ensuite calculée en utilisant la théorie de Mie (Section 3.2.2). Cette méthode est applicable pour un intervalle de taille compris entre 0.1 et 3000  $\mu m$  [171, 175].

— **La microscopie vidéo** qui est une méthode combinant le grossissement d'un microscope avec la capacité d'acquisition d'image à l'aide de caméra rapide [177]. Les informations sont extraites d'une image (mesure ponctuelle à l'instant t) ou de plusieurs images (mesure d'une évolution). L'acquisition d'une série d'images permet d'avoir des informations sur les interactions entre gouttes et sur les dynamiques des événements comme la coalescence ou la floculation, essentiels pour la stabilité d'une émulsion. Holt et al. [178] ont appliqué cette méthode pour la caractérisation la coalescence de

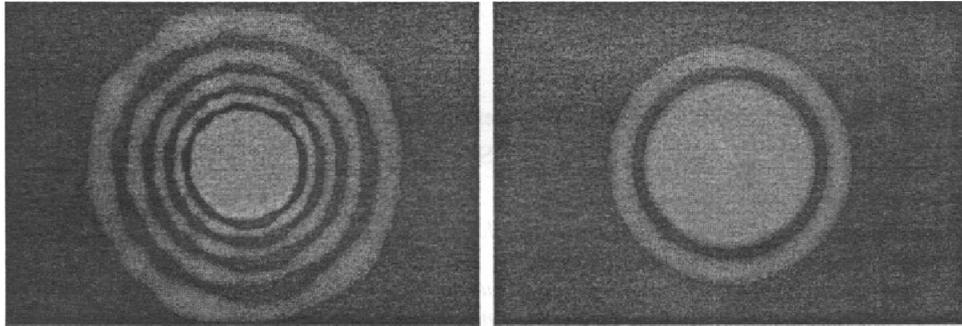


FIGURE 1.36 – Diffraction de la lumière incidente par une grosse (gauche) et une petite goutte (droite) [176]

gouttes d’huile dans une émulsion O/W. La précision des mesures peut être améliorée soit en préparant des émulsions moins concentrés avec des tailles de gouttes dispersées plus faibles (limite imposée par le grossissement du microscope) soit en appliquant un traitement d’image qui augmenterait le contraste entre phase dispersée et continue et qui faciliterait la détection des gouttes.

## 1.4.4 Mesures de température

### Spectroscopie Raman spontanée

Comme nous l’avons vu précédemment, la diffusion Raman résulte de chocs inélastiques entre photons incidents et particules diffusantes. Le signal diffusé dépend de plusieurs paramètres comme la pression ambiante et la température des particules, et permet la mesure de la concentration, de la température, et des fractions liquides et gazeuses [179]. Le décalage énergétique du spectre Raman, causé par les échanges énergétiques entre la source et la lumière diffusée décrit l’énergie vibrationnelle des molécules, ce qui permet de définir la composition de la particule, mais aussi sa température. Cette affirmation est vérifiée par Laplant. et al [180] qui mesure le ratio des intensités Stokes  $I_S$  et Anti-Stokes  $I_{AS}$  pour des gouttes de toluène à différentes températures (Fig. 1.30) :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{(f_0 - f_1)^4}{(f_0 + f_1)^4} \exp\left(\frac{-hf_1c}{KT}\right) \quad (1.71)$$

$f_1$  étant la fréquence de Raman,  $f_0$  la fréquence incidente,  $c$  la célérité de la lumière,  $K$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température de la particule.

Muller et al [181, 182] utilisent une méthode similaire pour définir la température d’un spray de méthanol, mais aussi les fractions des phases liquide et vapeur (milieu diphasique). En effet, il suffit de mesurer le déphasage  $\Delta\omega$  ( $cm^{-1}$ ) d’un pic de signal (généralement OH en phase liquide) en fonction de la température (Fig. 1.37).

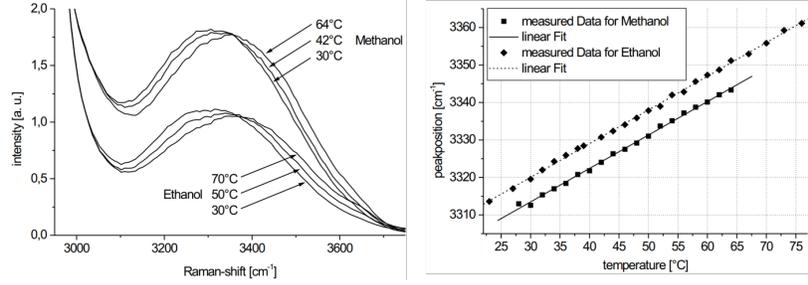


FIGURE 1.37 – Calibration de la température en fonction de la position du pic du spectre Raman [182]

### Fluorescence Induite par Laser

La Fluorescence Induite par Laser (LIF) est une méthode expérimentale très utilisée pour la mesure de la température en milieu liquide. Elle consiste en la mesure de l'intensité de fluorescence d'un traceur donné, dilué dans la phase à caractériser. L'intensité de fluorescence dépend beaucoup de la température du milieu dans lequel le traceur est disséminé (Fig. 1.38).

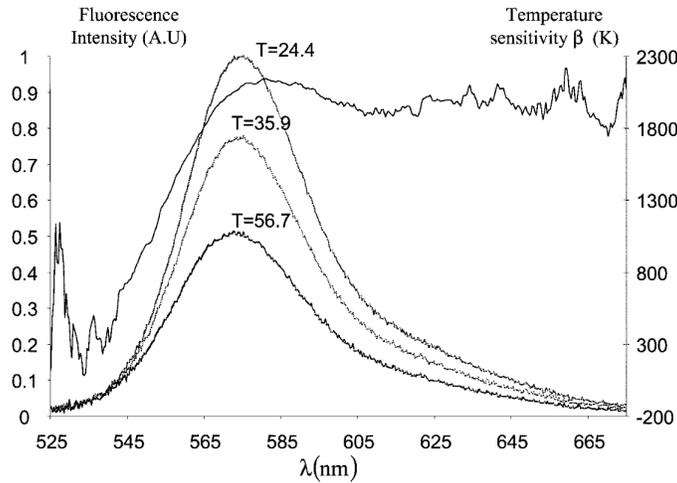


FIGURE 1.38 – Évolution du spectre d'émission de la Rhodamine B en fonction de la température dans l'éthanol [22]

La relation entre l'intensité de fluorescence  $I_f$  et la température  $T$ , à une longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la formule suivante [183] :

$$I_{f\lambda}(T) = K_{opt,\lambda} K_{spect,\lambda} C_t I_0 v_{mes} e^{\frac{\beta_\lambda}{T}} \quad (1.72)$$

avec  $K_{opt,\lambda}$  et  $K_{spect,\lambda}$  des constantes dépendant des conditions expérimentales,  $C_t$  la concentration du traceur,  $\beta_\lambda$  la sensibilité à la température et  $v_{mes}$  le volume de mesure ou de collection. Volkov et al. [184], Lavielle et al. [185] ont utilisé cette technique, dite **LIF 1 Couleur (LIF1C)**, pour mesurer la température d'une goutte d'eau unique. Dans le premier cas, cette goutte était dispersée dans l'huile, formant une émulsion "modèle" et dans

le second, l'étude portait sur la mesure de la température dans le cas d'un jet de gouttes monodisperses. Cette technique, simple à mettre au point, nécessite que tous les autres paramètres soient constants durant la mesure, à savoir la concentration du traceur, le volume de mesure et l'intensité incidente. Or, dans le cas de la combustion de gouttes d'émulsions W/O, des événements comme la coalescence, la fragmentation, l'évaporation peuvent se produire, rendant difficiles l'estimations de  $C_t$  et  $v_{meas}$ .

Pour ces différentes raisons, des techniques dites de **LIF 2 Couleurs (LIF2C)** [22, 186] ont été développées. La LIF2C consiste à mesurer l'intensité de fluorescence sur deux bandes de longueurs différentes choisies en fonction de leur sensibilité à la température (qui doit être différente) [187]. La première version de ce la LIF2C a été réalisée avec de l'éthanol [22] mais a été étendue à l'eau et à d'autres solvants comme les alcanes [188–190]. Les intensités correspondantes aux deux longueurs d'onde sont :

$$I_{f\lambda 1}(T) = K_{opt,\lambda 1} K_{spect,\lambda 1} C_t I_0 v_{meas} e^{\frac{\beta_{\lambda 1}}{T}} \quad (1.73)$$

$$I_{f\lambda 2}(T) = K_{opt,\lambda 1} K_{spect,\lambda 2} C_t I_0 v_{meas} e^{\frac{\beta_{\lambda 2}}{T}} \quad (1.74)$$

En combinant les Eq. 1.73 et 1.74, on peut exprimer le ratio  $R_{12}$  tel que :

$$R_{12} = \frac{I_{f\lambda 1}}{I_{f\lambda 2}} = \frac{K_{opt,\lambda 1} K_{spect,\lambda 1}}{K_{opt,\lambda 2} K_{spect,\lambda 2}} e^{\frac{\beta_{\lambda 12}}{T}} \quad (1.75)$$

avec  $\beta_{\lambda 12} = \beta_{\lambda 1} - \beta_{\lambda 2}$ . Afin de s'affranchir des constantes optiques et spectroscopiques, une mesure à une référence à  $T_0$  connue peut être réalisée. Ainsi, l'évolution de l'intensité de fluorescence peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{R_{12}(T)}{R_{12}(T_0)}\right) = \beta_{\lambda 12}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (1.76)$$

Ainsi, afin d'estimer la température de la goutte, il suffit de calculer le terme  $\beta_{\lambda 12}$  grâce à des mesures de calibration. Néanmoins, même si la LIF2C permet de s'affranchir de  $C_t$ ,  $I_0$ ,  $v_{meas}$ ,  $K_{opt,\lambda}$  et  $K_{spect,\lambda}$ , il semblerait que cette technique soit sensible à des paramètres difficilement contrôlables comme la taille des gouttes [22, 173, 187, 191] (Fig. 1.39) et le pH du fluide [192].

En effet, pour certains traceurs comme la fluorescéine [193] apparaît que l'intensité de fluorescence diminue avec la température lorsque le traceur fluorescent est disséminé dans un liquide acide ( $pH < 7$ ). Pour cette raison, certains auteurs ont rajouté du NaOH [192] afin d'augmenter le pH jusqu'à une valeur où l'intensité de fluorescence n'est plus dépendante du pH. Dans le cas où on étudie l'atomisation de gouttes d'émulsion W/O, le fait d'ajouter un élément supplémentaire peut faire varier la courbe de limite spinodale et engendrer un changement de phase anticipé.

En ce qui concerne la dépendance du ratio  $R_{12}$  à la taille des gouttes à mesurer (diminution de 30% quand la goutte passe de 50 à 300  $\mu m$ ), les causes ne sont pas encore identifiées [173]. Néanmoins une amélioration de la LIF2C a été proposée par Lavieille et al. [194], la **LIF3C**

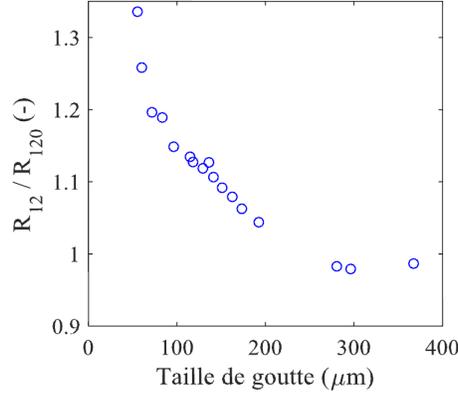


FIGURE 1.39 – Dépendance du ratio de fluorescence à la taille des gouttes [173]

qui se base sur la mesure de l'intensité de fluorescence sur 3 longueurs d'ondes différentes. D'une manière analogue, les ratios  $R_{12}$  et  $R_{32}$  permettent de s'affranchir des paramètres  $C_t$ ,  $I_0$ ,  $v_{meas}$ ,  $K_{opt,\lambda}$  et  $K_{spect,\lambda}$ . En normalisant  $R_{12}$  et  $R_{32}$  respectivement par  $R_{120}$  et  $R_{320}$ , les  $K_{opt}$  et  $K_{spect}$  peuvent être simplifiés et les ratios de fluorescence normalisés deviennent :

$$\frac{R_{12}}{R_{120}} = \exp(\beta_{\lambda 12}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}))G_{12}(D) \quad (1.77)$$

$$\frac{R_{32}}{R_{320}} = \exp(\beta_{\lambda 32}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}))G_{32}(D) \quad (1.78)$$

$\beta_{\lambda 32}$  et  $\beta_{\lambda 12}$  sont les sensibilités à la température et  $G_{12}(D)$ ,  $G_{32}(D)$  des fonctions dépendant des longueurs d'ondes (ou bandes spectrales), du traceur fluorescent et du diamètre des gouttes mesurées  $D$ . Ces paramètres peuvent être définis par des mesures de calibration.

### 1.4.5 Conclusion

Comme nous venons de le voir, les interactions lumière/particule sont complexes mais permettent de mesurer des paramètres essentiels comme la température ou la granulométrie d'une émulsion en analysant l'intensité de la lumière diffusée et/ou son déphasage. Plusieurs méthodes de caractérisation d'émulsion ont été présentées dans cette partie, chacune ayant des avantages et des inconvénients. L'ensemble de ces données est rassemblé dans le Tab. 1.12 :

Méthode expérimentale	Paramètres mesurés	Applications	Avantages	Inconvénients
LDA	Vitesse de particules	Systèmes dispersés peu concentrés	Méthode assez simple à mettre en œuvre, ne nécessitant pas beaucoup d'éléments	Les capteurs de LDA sont parfois sensibles à la taille des particules et nécessitent une calibration.
PDA	Vitesse + taille	Systèmes dispersés peu concentrés	Intervalle de taille assez large [50nm ; 5mm]. Mesures assez rapides et reproductibles	Nécessité de connaître les indices de réfraction des milieux. La concentration en particules dispersées doit être très faible, leurs formes sphériques. La relation phase/diamètre n'est plus linéaire pour les petites gouttes ( $< 10\mu m$ )
SCP	Vitesse + Taille	Systèmes dispersés régis par le mouvement brownien ( $\bar{D} = [1 - 3000]nm$ )	Acquisition à très haute fréquence, simple à mettre en place	Nécessité de contrôler la température avec précision, qui doit rester constante pour éviter des mouvements de convections internes
LIF1C	Température, concentration, taille	Écoulement monophasique et spray de gouttes homogènes	Méthode simple à mettre en place	Nécessité de contrôler la puissance laser, la concentration en traceur et le volume de mesure
LIF2C	Température, concentration, taille	Spray ou gouttelettes en évaporation	Pour des milieux non absorbants, méthode non sensible à la puissance laser, la concentration en traceur. Possibilité de mesurer un champ de température au sein de la goutte	Nécessité de mesurer l'évolution de $R_f$ simultanément pour deux longueurs d'onde différentes
Spectroscopie Raman	Température + Concentration	Systèmes dispersés	Mesures simultanées de température et de concentration, possibles dans des milieux diphasiques	Signal d'amplitude très faible qui nécessite des lasers haute puissance

Tableau 1.12 – Données relatives aux techniques de mesure présentées

## 1.5 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis d'identifier certaines problématiques liées aux émulsions eau/huile et leur micro-explosion, notamment l'aspect fondamentalement instable de ce type de système diphasique. Il apparait aussi que les techniques optiques peuvent être utilisées pour l'étude des gouttes d'émulsion, leur résolution spatio-temporelle étant adaptée à ce genre de système. Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les dispositifs optiques mis en place dans le but d'apporter des réponses quantitatives sur le déclenchement et la qualité de l'atomisation. Mais tout d'abord, intéressons nous aux conditions favorisant l'occurrence de la micro-explosion avec une approche "statistique".

## Chapitre 2

# Étude paramétrique de l'occurrence de la micro-explosion

### 2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, le caractère aléatoire du phénomène de micro-explosion a été souligné : en effet, l'atomisation peut être optimale (micro-explosion) ou partielle (puffing) [15, 17]. Pour cette raison, on peut considérer la micro-explosion comme un phénomène statistique ayant une probabilité de réalisation qu'on appellera l'occurrence de micro-explosion ( $\% \mu_{exp}$ ).  $\% \mu_{exp}$  est définie comme le ratio du nombre de micro-explosions obtenues  $n_{micro}$  par le nombre de gouttes testées  $n_{test}$  (Eq. 2.1). Néanmoins, l'approche statistique nécessite de répéter la même expérience plusieurs fois, ce qui implique un grand nombre d'essais.

$$\% \mu_{exp} = \frac{n_{micro}}{n_{test}} \quad (2.1)$$

Plusieurs auteurs ont observé que la réalisation d'une atomisation optimale était liée à la distribution de taille des gouttes d'eau dispersées et leur aptitude à la coalescence, sans pour autant utiliser un critère quantitatif et généralisé [6, 7, 21, 144, 146]. Dans ce chapitre, nous nous proposons de vérifier et quantifier cette affirmation en mettant en place un banc expérimental permettant d'étudier l'influence de certains paramètres sur l'occurrence de la micro-explosion. En effet, nous avons identifié dans la littérature des paramètres qui semblent avoir une grande influence sur la qualité de l'atomisation, et que nous pouvons diviser en deux catégories :

- le paramètre externe : température de chauffe
- les paramètres internes : composition de l'émulsion (fraction de l'eau et du surfactant), distribution de taille des gouttes d'eau dispersées et les propriétés physiques des constituants des émulsions).

## 2.2 Méthodes expérimentales

### 2.2.1 Préparation des émulsions

La production d'émulsion, ou l'émulsification, est un apport d'énergie (généralement mécanique) à un système diphasique où les deux fluides sont non-miscibles (existence d'une énergie d'interface entre les deux fluides). Comme il a été précisé dans le Chapitre 1, il existe plusieurs méthodes d'émulsification. La méthode retenue ici est l'émulsification par micro-canaux (Fig. 2.1) [36].

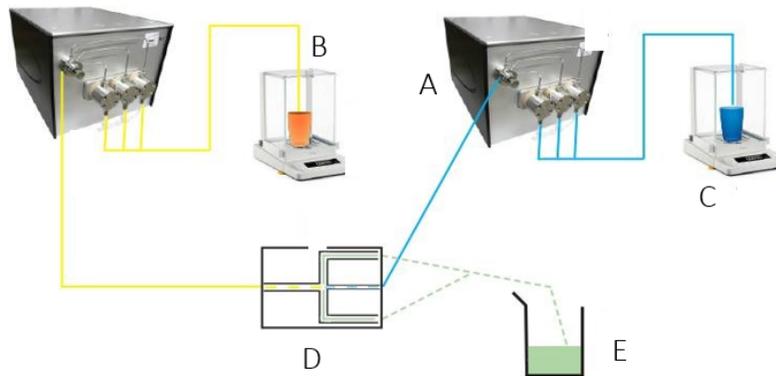


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du banc d'émulsification : A- Pompe(s), B- Réservoir d'eau, C- Réservoir d'huile, D- Micro-canaux, E- Emulsion

Deux pompes *ARMEN-AP-TRIX-500-200*, une pour l'huile et l'autre pour l'eau, permettent de mettre en écoulement les fluides du réservoir jusqu'au dispositif de micro-canaux. Les deux fluides s'entrechoquent au niveau du croisement des canaux [37]. Comme nous pouvons le remarquer sur la Fig. 2.2, le canal d'eau est désaxé par rapport à celui de l'huile, ce qui permet de générer le champ de vitesse nécessaire à l'élongation de la phase aqueuse et son fractionnement dans la phase continue. De plus, la diamètre du canal d'eau est de  $300 \mu m$  alors que celle du canal de l'huile est de  $600 \mu m$ .

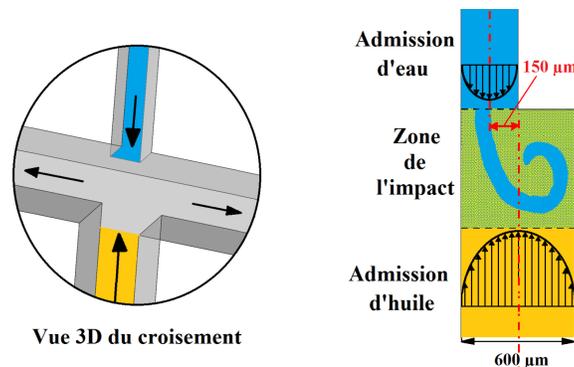


FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif de micro-canaux [36]

La vitesse de l'écoulement est fixée par le débit des pompes et a une incidence sur la distribution de taille des gouttes d'eau dispersées. La quantité d'eau  $\%_{vol}eau$  dans l'émulsion est calculée en fonction des débits des pompes d'huile  $\dot{V}_c$  et d'eau  $\dot{V}_d$  (Eq. 2.2) :

$$\%_{vol}eau = 100 \times \frac{\dot{V}_d}{\dot{V}_d + \dot{V}_c} \quad (2.2)$$

Les réservoirs, pompes et micro-canaux sont reliés par des tubes de fluoropolymère de diamètre interne de 1.55 mm et externe de 3.125 mm. La pression des fluides pendant l'écoulement est mesurée grâce à des capteurs de pression *GEMS-3100*. Certaines émulsions contiennent du surfactant, un additif permettant de diminuer la tension interfaciale eau/huile et ainsi limiter la déstabilisation de l'émulsion [95]. Pour ces configurations, du SPAN 83 est préalablement incorporé dans la phase continue et mélangé par agitation à l'aide d'un mélangeur *VMS C4-lab* pendant 10 minutes, à 1200 rpm, à température ambiante.

Pour cette étude, du gasoil et de l'huile de tournesol ont été utilisés comme phase continue. Le Tab. 2.1 regroupe les différentes propriétés des fluides utilisés.

Fluide	Viscosité $\mu$ (mPa.s)	Masse vol. $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Temp. de saturation (°C)	HLB
Gasoil	15	840	320	-
Eau du réseau	1	998.2	100	
Span 83	1500	989	-	3.7
Huile de tournesol	55	920	315	-

Tableau 2.1 – Propriétés physiques des fluides utilisés à T=25 °C

Les compositions retenues seront présentées dans la partie 3.1.

## 2.2.2 Cactérisation des émulsions

### Mesure de tailles des gouttes d'eau dispersées

La première étape après l'émulsification est la caractérisation de l'émulsion obtenue, notamment en mesurant la distribution de taille des gouttelettes d'eau dispersées. Les mesures de granulométrie sont réalisées par microscopie optique, à l'aide d'un microscope *Olympus BX61*. Comme il est indiqué sur la Fig. 2.3, des gouttes d'émulsion sont déposées sur une lame de microscope en poly-méthacrylate de méthyle (PMMA), polymère thermoplastique hydrophobe, afin d'éviter le mouillage des gouttes d'eau sur la lame. Celle ci est par la suite recouverte d'une lamelle. Différents objectifs sont utilisés : x5, x10, x20 et x50. Pour chacun de ces grossissements, plusieurs photographies sont capturées. Les tailles de gouttes d'eau sont mesurées manuellement grâce au logiciel *Olympus Stream Image Analysis*, qui permet de tracer des cercles de taille équivalente autour des gouttes concernées (Fig. 2.4) et de mesurer leur surface  $A_i$ .



FIGURE 2.3 – Schéma du processus expérimental de mesure de taille de gouttes

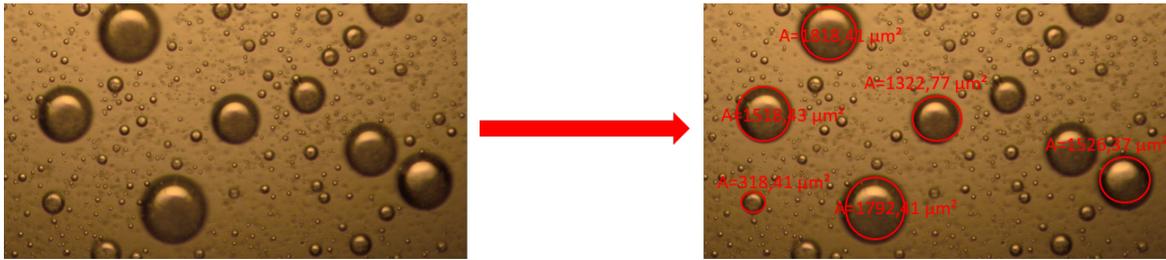


FIGURE 2.4 – Mesure manuelle des diamètres de gouttes d'eau dispersées à l'aide du logiciel *Olympus Stream Image Analysis*

Le diamètre moyen équivalent  $D_{moy}$  est calculé selon la relation suivante :

$$D_{moy} = \frac{1}{n_{min}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{min}} 2\sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (2.3)$$

$n_{min}$  représente le nombre minimum de gouttes à considérer afin que  $D_{moy}$  soit le plus représentatif possible de la réalité.

La loi normale [69] (Eq. 2.4) permet d'identifier  $n_{min}$  :

$$n_{min} = \frac{\frac{SD}{D_{moy}} \cdot u \cdot (1 - \frac{\alpha}{2})}{I} \quad (2.4)$$

$SD$  étant l'écart type,  $u$  et  $\alpha$  des paramètres donnés par la loi normale, et  $I$  est la précision désirée, qu'on fixe à 5%. Une deuxième précaution est prise pour s'assurer de la valeur de  $D_{moy}$ . En effet, l'évolution de  $D_{moy}$  en fonction du nombre de gouttes mesuré est réalisée afin de vérifier sa convergence. Un exemple d'étude de convergence est présenté sur la Fig. 2.5.

Afin d'estimer la précision de la mesure des diamètres  $\Delta D$ , la précision de  $\Delta A$  est évaluée à  $20 \text{ px}^2$  soit  $2.2 \mu\text{m}^2$  (Eq. 2.5) :

$$\Delta D = \frac{2\Delta A}{\pi} = 1.4 \mu\text{m} \quad (2.5)$$

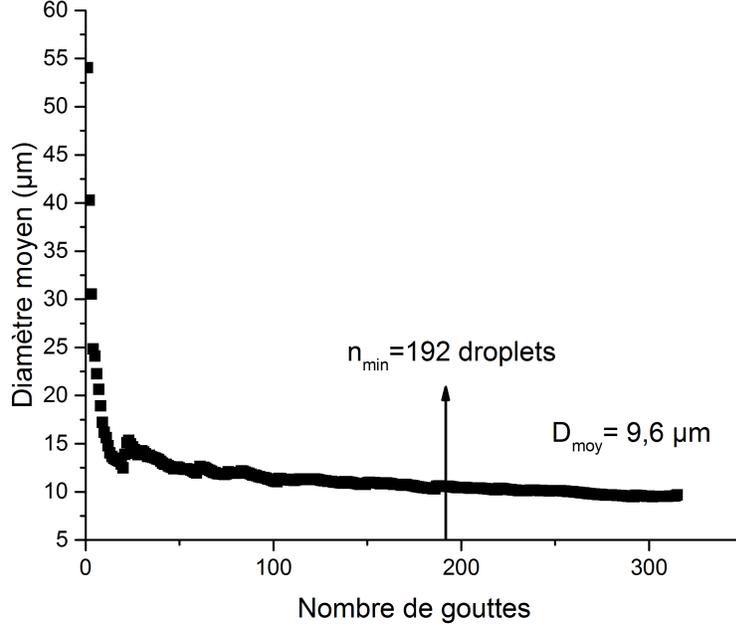


FIGURE 2.5 – Étude de la convergence du diamètre moyen des gouttes d'eau

### Mesure de la tension interfaciale eau/huile

La tension interfaciale eau/huile  $\gamma_{W/O}$  est une donnée essentielle pour évaluer la stabilité de systèmes diphasiques comme les émulsions. En effet, le "niveau énergétique" d'une émulsion  $E_{emul}$  est défini par l'expression suivante (Eq. 2.6) :

$$E_{emul} = 4\gamma_{W/O}\pi \sum_{i=1}^{n_{tot}} R_i^2 \quad (2.6)$$

$n_{tot}$  étant le nombre total de gouttes de rayon  $R_i$ .

Il est donc important de minimiser  $\gamma_{W/O}$  afin que le système soit moins instable. Plusieurs méthodes expérimentales permettent de mesurer  $\gamma_{W/O}$ , mais dans notre cas, un tensiomètre *KRUSS K100SF* couplé à la méthode la plaque ou lame de Wilhelmy est utilisé (Fig. 2.6).

La lame, en platine, est chimiquement inerte et très facile à nettoyer. Le nettoyage de la lame est une étape très importante car la moindre impureté pourrait générer des erreurs de mesures non négligeables. Lorsque la plaque, initialement suspendue verticalement atteint l'interface eau/huile, une force  $F$ , générée par le mouillage de celle-ci au contact du liquide, est appliquée sur la plaque (Eq. 2.7) :

$$F = \gamma_{W/O}L\cos(\theta) \quad (2.7)$$

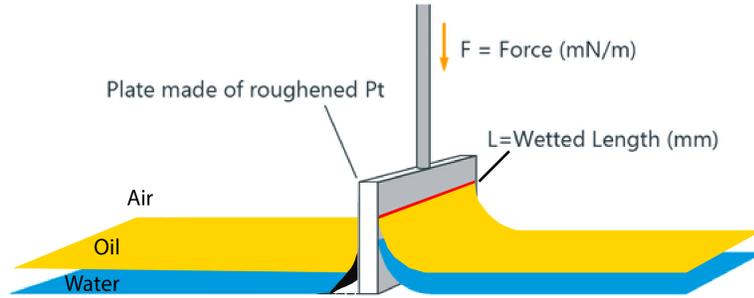


FIGURE 2.6 – Dispositif expérimental de la méthode de la plaque de Wilhelmy

$\theta$  étant l'angle de contact et  $L$  la partie immergée de la plaque. Celle-ci, étant en platine, elle peut être mouillée de façon optimale, de manière à ce que l'angle de contact formé soit nul ( $\cos(\theta) = 1$ ).  $\gamma_{W/O}$  peut être donc calculée directement à partir de la force mesurée, ce qui n'est pas le cas d'autres techniques expérimentales comme la méthode de l'anneau (au lieu d'utiliser une lame, on utilise un anneau en platine) où la surface est sujette à déformation pendant la mesure.

Ce procédé expérimental est appliqué pour plusieurs configurations : tout d'abord une configuration sans surfactant, puis avec des quantités croissantes de surfactant, afin d'en évaluer l'influence. Les résultats de la mesure de la tension interfaciale eau/gasoil pour différentes quantités de surfactants sont les suivants (Tab. 2.2) :

$\%_{vol} surf$ (%)	0	0.1	0.2
$\gamma_{eau/gasoil}$ (mN/m)	54	27	17
$\gamma_{eau/tournesol}$ (mN/m) [53]	34	23.5	15

Tableau 2.2 – Propriétés physiques des fluides utilisés

### 2.2.3 Processus de mise en température

Après la production et la caractérisation de l'émulsion, les tests de micro-explosion peuvent avoir lieu. Ils consistent à déposer, à l'aide d'une seringue, une goutte d'émulsion sur une plaque chauffante à  $450 - 500^\circ C$  sous effet Leidenfrost. Comme il a été précisé dans le chapitre précédent, l'effet Leidenfrost est l'apparition d'une fine couche de vapeur entre la plaque chaude et la goutte, ce qui lui permet de garder sa forme sphérique [195]. Le procédé est présenté sur la Fig. 2.7.

La température est produite par effet Joule à l'aide d'une résistance chauffante. Ce dispositif expérimental contient plusieurs éléments.

- Un générateur de puissance délivrant un courant à la résistance chauffante
- Une plaque chaude (Fig. 2.8) composée du porte goutte (B), en aluminium, de diamètre 6 mm et de longueur 8 mm. Celui-ci présente un aspect légèrement convexe afin de

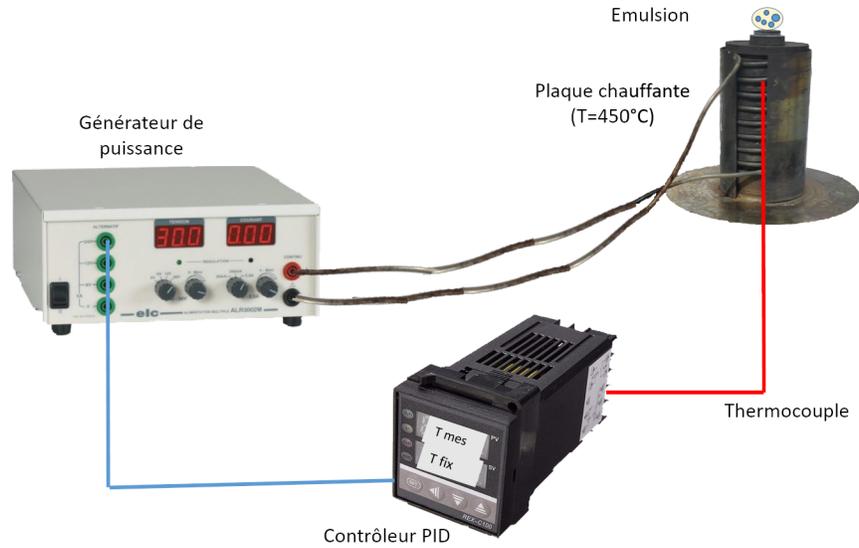


FIGURE 2.7 – Schéma du montage expérimental pour la mise en température de gouttes d'émulsions

limiter les mouvements de la goutte d'émulsion et est situé au milieu du support (A) qui dispose de rainures autour desquelles se trouve le fil chauffant. Le thermocouple (C), situé sur la face inférieure du porte goutte, permet de mesurer sa température avec une précision de  $1.5^{\circ}C$ .

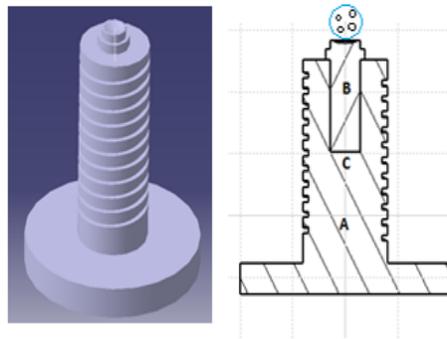


FIGURE 2.8 – Schéma de la plaque chauffante. A- Support pour résistance chauffante, B- Porte-goutte, C- Thermocouple.

- Un système de régulation PID, qui, en fonction de la température mesurée par le thermocouple, permet au générateur de puissance de fournir la tension nécessaire afin que la température du porte-goutte atteigne la température désirée.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, lorsqu'une goutte d'émulsion est portée à haute température, deux cas de figure peuvent se présenter [15, 16] (Annexe A).

- La micro-explosion : changement de phase soudain des gouttelettes d'eau dispersées générant l'atomisation complète de la goutte d'émulsion, généralement accompagnée d'un bruit sec (Fig. 2.9).

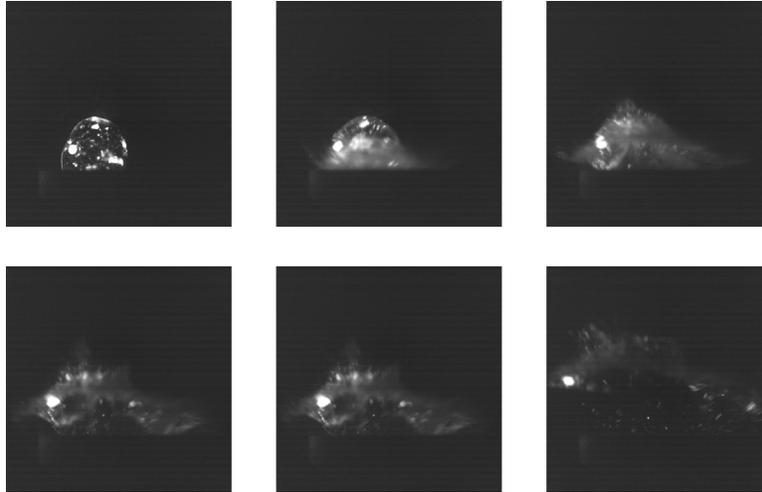


FIGURE 2.9 – Micro-explosion d’une goutte d’émulsion composée de  $5\%_{vol}eau$  et de  $0.1\%_{vol}surf$  de surfactant

- Le puffing : la goutte d’émulsion est partiellement atomisée (Fig. 2.10). On remarque aussi la présence de vapeur et de fumée caractéristique d’une combustion et non d’une atomisation.

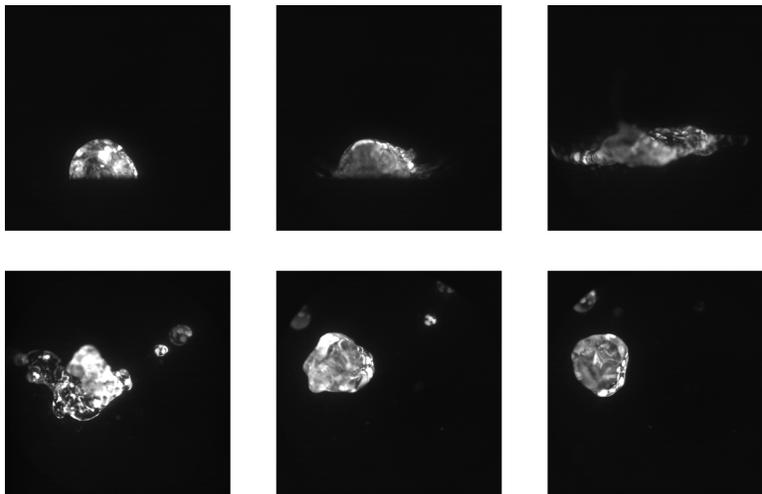


FIGURE 2.10 – Puffing d’une goutte d’émulsion composée de  $5\%_{vol}eau$  et de  $0.1\%_{vol}surf$

Pour chaque nuance d’émulsion, un total de 25 gouttes est étudié, et l’occurrence de micro-explosion  $\mu_{exp}$  est calculée. De plus, une caméra à haute fréquence d’acquisition permet de filmer l’expérience à 5000 images par seconde. Étant donné que la montée en température et que l’atomisation durent moins d’une seconde, il est en effet judicieux d’utiliser un système d’acquisition à haute fréquence afin de mieux apprécier la qualité de l’atomisation.

## 2.2.4 Paramètres étudiés

La micro-explosion est un phénomène complexe, dépendant à la fois de paramètres extérieurs comme la pression et la température de chauffe, mais aussi de la composition de l'émulsion et de ses caractéristiques (distribution de taille, tension interfaciale et donc aptitude à coalescer...). Pour cette raison, les paramètres présentés dans le Tab. 2.3 sont sélectionnés car leur influence est intéressante à étudier.

Paramètres	Valeurs étudiées				
Temp. ( $^{\circ}C$ )	450	470	485	500	-
$\%_{vol}eau$	5	10	15	-	-
$\%_{vol}surf$	0	0.1	0.2	-	-
Débit d'huile (mL/min)	100	200	350	400	480

Tableau 2.3 – Paramètres associés aux différentes configurations étudiées

L'intervalle de température choisi est  $[450-500]^{\circ}C$  car  $450^{\circ}C$  représente la température minimale à laquelle l'effet Leidenfrost a été observé,  $500^{\circ}C$  étant la température maximale pouvant être atteinte par la plaque chauffante. La quantité d'eau  $\%_{vol}eau$  et de surfactant  $\%_{vol}surf$  ont une influence directe sur la distribution de taille et la tension interfaciale eau/huile et donc sur "l'aptitude" à coalescer.

En effet, la coalescence est favorisée pour des distributions polydisperses, car la différence de diamètre de goutte signifie une différence de Pression de Laplace significative [7]. Le dernier paramètre représente le débit d'huile dans les pompes durant la phase d'émulsification. Plus le débit est grand, plus importante est l'énergie fournie au système diphasique, et donc la taille des gouttelettes faible et la distribution monodisperse [36,37]. Le débit d'eau est calculé en fonction de celui de l'huile et du pourcentage volumique d'eau désiré  $\%_{vol}eau$ .

Pour résumer, 45 émulsions aux propriétés et caractéristiques différentes sont étudiées (3 valeurs pour  $\%_{vol}eau$ , 3 pour  $\%_{vol}surf$  et 5 pour le débit d'huile) et portées à 4 températures différentes, ce qui fait un total de 180 configurations. De plus, en prenant en compte le caractère statistique de ce phénomène, 25 essais sont réalisés pour chaque configuration. Au total, les résultats présentés dans ce chapitre se basent sur l'étude et l'interprétation de 4500 tests.

## 2.3 Résultats expérimentaux

Cette section est composée de deux parties distinctes :

- les résultats concernant la mesure de distribution de taille des gouttes d'eau après l'émulsification. Nous nous intéresserons principalement à l'influence de la composition de l'émulsion et de l'énergie délivrée lors du processus d'émulsification.

- dans la seconde partie seront abordés les résultats sur l'occurrence de la micro-explosion en fonction de caractéristiques internes de l'émulsion (distribution de taille, nature des fluides utilisés) mais aussi de paramètres externes (température de chauffe).

### 2.3.1 Détermination de la granulométrie

La mesure de la distribution de taille est la première étape après la production des émulsions. Le diamètre moyen des gouttes d'émulsions générées à l'aide de la seringue est de 2.5 mm. Pour chaque configuration,  $n_{min}$  est calculé et l'étude de convergence présentée dans la partie 2.2.2 est réalisée. En fonction des cas,  $n_{min}$  varie entre 90 et 650 gouttes. Les diamètres moyens sont présentés dans le Tab. 2.4 et l'évolution de l'écart type en fonction du diamètre moyen dans la Fig. 2.11.

Composition de l'émulsion			Diamètre moyen ( $\mu m$ )				
			Débit d'huile (mL/min)				
			100	200	350	400	480
%eau	0% <i>surf</i>	5	17.83	12.8	9.7	9.3	8.04
		10	14.5	12.2	9	8.9	5.91
		15	13.5	9.7	6.3	6.1	4.04
	0.1% <i>surf</i>	5%	13.7	9.8	8	6.8	4.2
		10	12.4	7	6.6	6.32	4.13
		15	9.8	6.7	5.8	5.61	3.9
	0.2% <i>surf</i>	5	11.1	9.7	7.5	7.3	4.8
		10	10.1	6.4	6.02	5.3	4.3
		15	9.95	6.3	4.9	4.14	3

Tableau 2.4 – Résultats de la mesure du diamètre moyen des émulsions produites

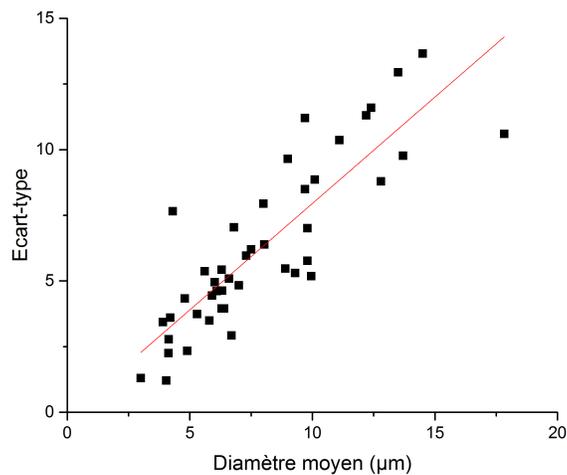


FIGURE 2.11 – Évolution de l'écart type en fonction du diamètre moyen

Les diamètres moyens de gouttelettes d'eau mesurés sont situés dans l'intervalle 3-18  $\mu m$ , ce qui est en accord avec les besoins pour l'étude de la micro-explosion [54, 55]. La Fig. 2.11 illustre quant à elle la relation, linéaire, entre l'écart type  $SD$  et  $D_{moy}$ . Ceci indique que les émulsions caractérisées par un diamètre moyen relativement grand sont aussi les émulsions présentant une distribution de taille large. Dans cette configuration, rappelons qu'une distribution polydisperse favorise la coalescence et le murissement d'Ostwald des gouttes d'eau, ce qui génère à son tour plus de disparités de taille.

Afin de mieux analyser les résultats granulométriques, nous pouvons les présenter sous la forme d'un tableau avec une échelle de couleur (Tab. 2.5). La valeur maximale est en rouge, la minimale en vert.

Composition de l'émulsion			Diamètre moyen ( $\mu m$ )				
			Débit d'huile (mL/min)				
			100	200	350	400	480
%eau (%)	0% surf	5%	17,83	12,8	9,7	9,3	8,04
		10%	14,5	12,2	9	8,9	5,91
		15%	13,5	9,7	6,3	6,1	4,04
	0,1% surf	5%	13,7	9,8	8	6,8	4,2
		10%	12,4	7	6,6	6,32	4,13
		15%	9,8	6,7	5,8	5,61	3,9
	0,2% surf	5%	11,1	9,7	7,5	7,3	4,8
		10%	10,1	6,4	6,02	5,3	4,3
		15%	9,95	6,3	4,9	4,14	3

Tableau 2.5 – Diamètres moyens déterminés avec un code couleur (rouge >...> vert)

Comme nous pouvons le remarquer sur ce tableau, la granulométrie d'une émulsion dépend de trois paramètres.

- Le débit d'huile :  $D_{moy}$  a tendance à diminuer pour des débits croissants d'huile. En effet, en augmentant le débit d'huile on augmente la quantité d'énergie délivrée au système permettant donc une dispersion plus fine des gouttes d'eau dans l'huile. De même nous pouvons remarquer que la distribution de taille devient plus serrée pour les débits d'huile élevés (Tab. 2.6).
- $\%_{vol surf}$  : le but des surfactant est de limiter l'instabilité de l'émulsion en diminuant la tension d'interface entre les deux fluides. Les événements de coalescence qui ont tendance à augmenter la taille des gouttes dispersées sont limités. Pour cette raison, les émulsions ne contenant pas de surfactant présentent un  $D_{moy}$  plus important (Fig. 2.12).
- $\%_{vol eau}$  : pour des valeurs fixes de débit d'huile et de  $\%_{vol surf}$ , augmenter  $\%_{vol eau}$  revient à augmenter le débit d'eau dans les pompes. Par raisonnement analogue au premier point (influence du débit d'huile), nous pouvons affirmer qu'augmenter le débit d'eau durant l'émulsification engendre une diminution de  $D_{moy}$  (Fig. 2.12).

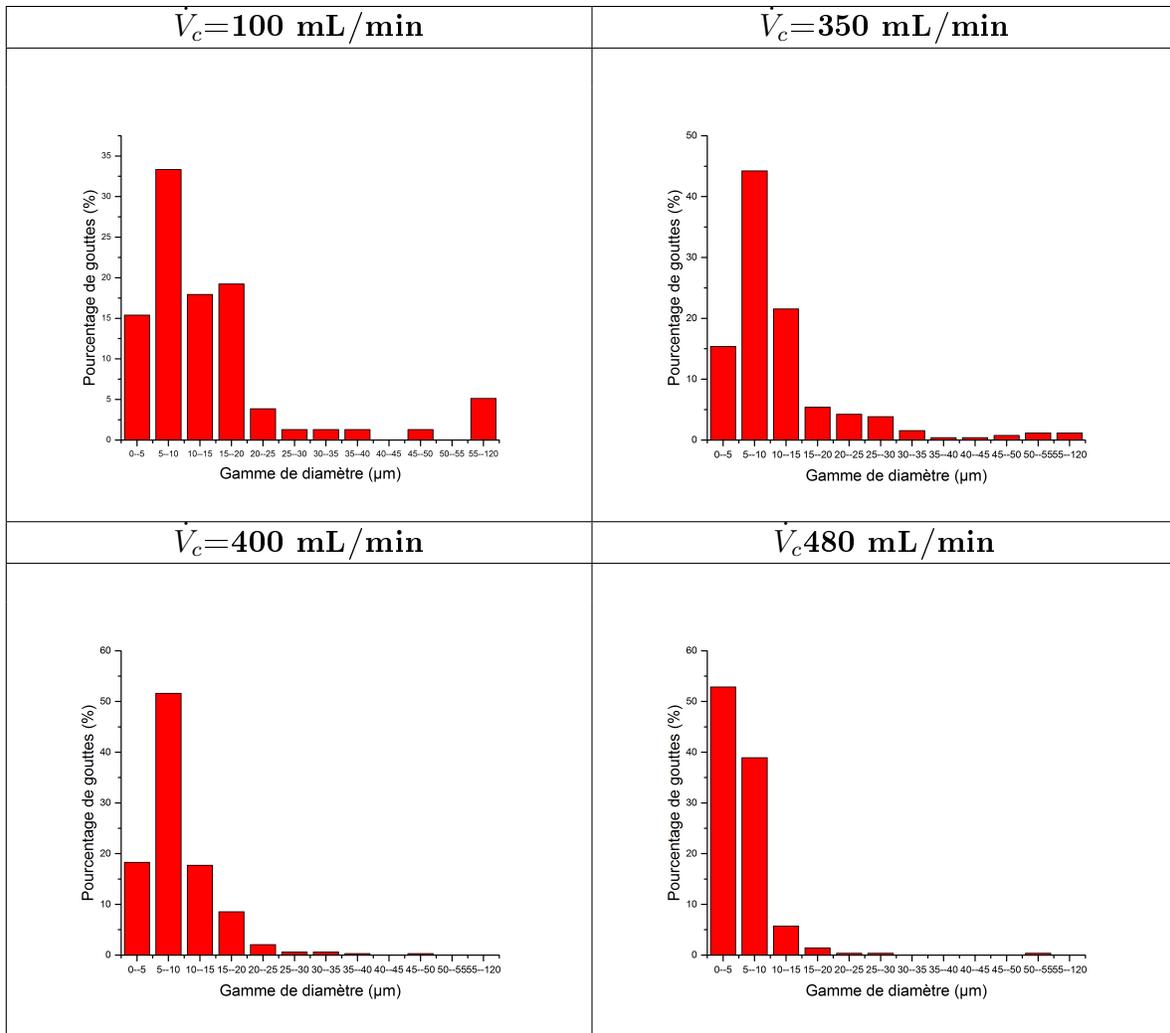


Tableau 2.6 – Évolution de la distribution de taille des gouttes d'eau dispersées pour différents débits de gasoil ( $0\%_{vol surf}$  et  $5\%_{vol eau}$ )

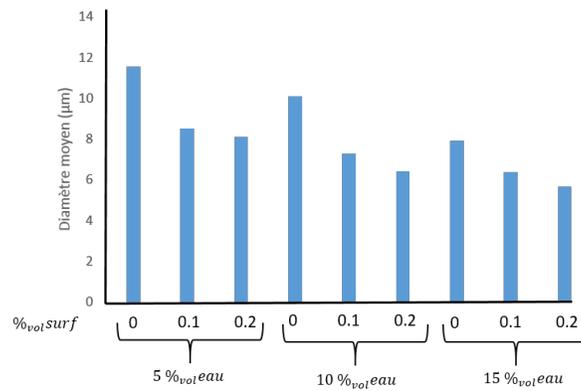


FIGURE 2.12 – Influence de la composition ( $\%_{vol eau}$  et  $\%_{vol surf}$ ) sur le diamètre moyen

### 2.3.2 Occurrence de micro-explosion

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la probabilité de réalisation de la micro-explosion en fonction de différents facteurs : la température de chauffe, les propriétés physiques des fluides (viscosité et densité) ainsi que la distribution de taille des gouttelettes d'eau dispersées. Un intérêt particulier sera également porté à la coalescence des gouttes d'eau. Comme il a été déclaré précédemment, pour chaque émulsion, l'occurrence de micro-explosion est calculée pour un échantillon de 25 gouttes.

#### Influence de la granulométrie de l'émulsion

La température de la plaque chauffante est fixée à  $450^{\circ}C$ . Les Fig. 2.13 et 2.14 présentent l'évolution de  $\% \mu_{exp}$  en fonction du diamètre moyen de la phase dispersée ainsi que sa distribution, représentée par l'écart type.

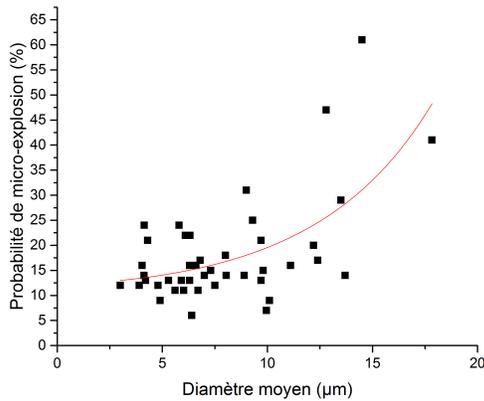


FIGURE 2.13 – Evolution du taux de micro-explosion en fonction de  $D_{moy}$

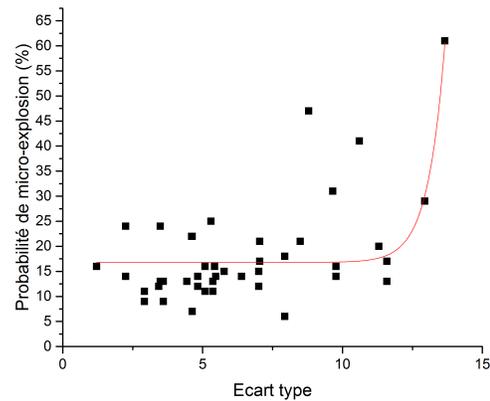


FIGURE 2.14 – Evolution du taux de micro-explosion en fonction de l'écart-type

Comme nous pouvons l'observer, le taux de micro-explosion a tendance à croître en fonction de  $D_{moy}$  : il est d'environ 17% pour des diamètres moyens inférieurs à  $10 \mu m$ , et augmente jusqu'à 60% pour des gouttes plus grosses. Le même constat peut être fait pour la distribution de taille. Ceci est logique car, comme nous l'avons vu précédemment, les émulsions polydisperses sont celles qui présentent un  $D_{moy}$  élevé.

Pour ces configurations, la distribution de pression de Laplace est très large (car inversement proportionnelle au diamètre des gouttes) et ceci induit principalement la coalescence des gouttes d'eau (Tab. 2.7). Ces observations confirment que le taux de micro-explosion est étroitement lié à la coalescence des gouttes.

Afin de quantifier l'aptitude des émulsions au mouvement interne de la phase dispersée favorisant la coalescence, nous choisissons de caractériser chaque émulsion à l'aide du nombre

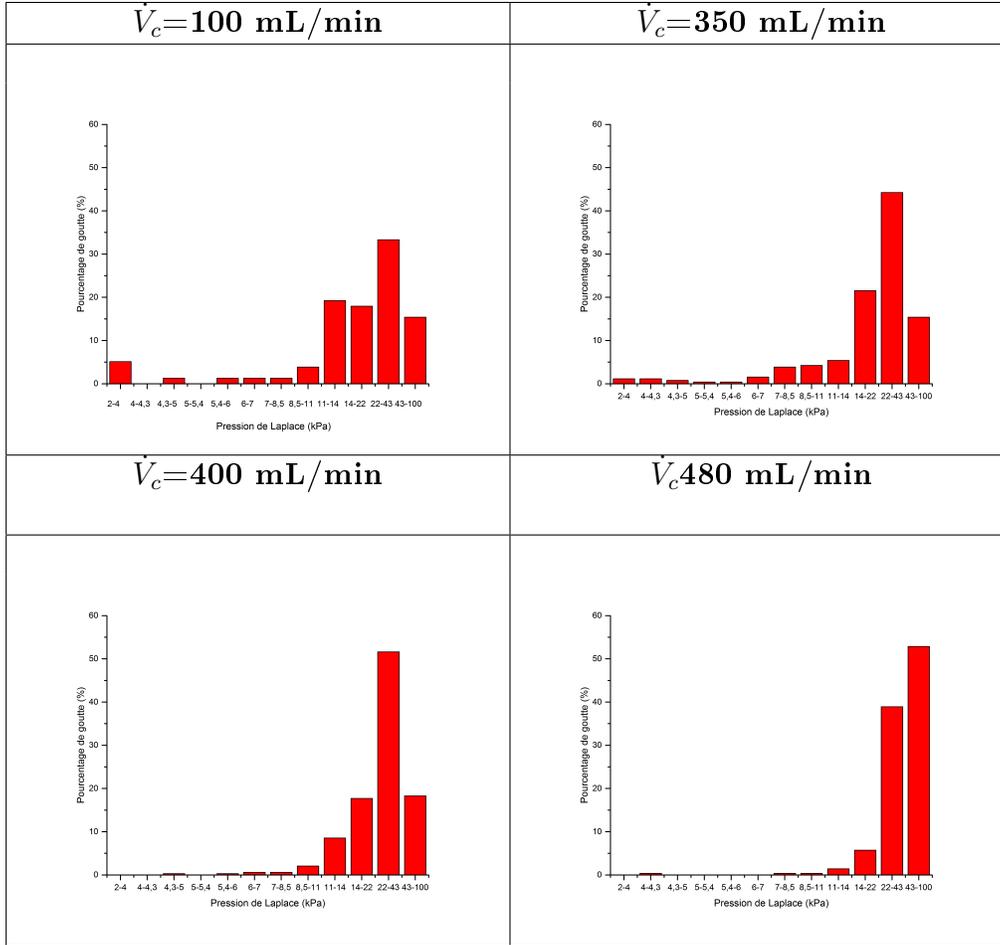


Tableau 2.7 – Évolution de la distribution de la pression de Laplace pour différents débits de gasoil ( $0\%_{vol}surf$  et  $5\%_{vol}eau$ )

d'Ohnesorge adimensionnel  $Oh$  à  $t=0$  s. (Eq. 2.8).

$$Oh = \frac{\mu_c}{\sqrt{\gamma_{W/O}\rho_d D_{moy}}} \quad (2.8)$$

$\mu_c$  étant la viscosité de l'huile (ici gasoil) et  $\rho_d$  la densité de l'eau.  $Oh$  décrit le ratio entre les forces de frottement visqueux (s'opposant au mouvement des gouttes et limitant la probabilité de coalescence) d'un côté et les forces inertielles et d'interfaces de l'autre. La Fig. 2.15 décrit l'évolution de  $\%_{\mu_{exp}}$  en fonction de  $Oh$ . Pour des  $Oh$  relativement faibles (0.10-0.12), l'occurrence de micro-explosion est à son maximum avec un taux variant de 40 à 60%.

Ces valeurs d' $Oh$  correspondent à des configurations où  $\mu_c$  est faible devant l'inertie ( $\rho_d D_{moy}$ ) et les forces de surface  $\gamma_{W/O}$ , ce qui induit principalement plus de mouvement des gouttes d'eau à travers la phase continue favorisant leurs coalescences. Pour des valeurs plus importantes d' $Oh$  (0.15-0.4), la probabilité de micro-explosion décroît et atteint un palier à 12%.

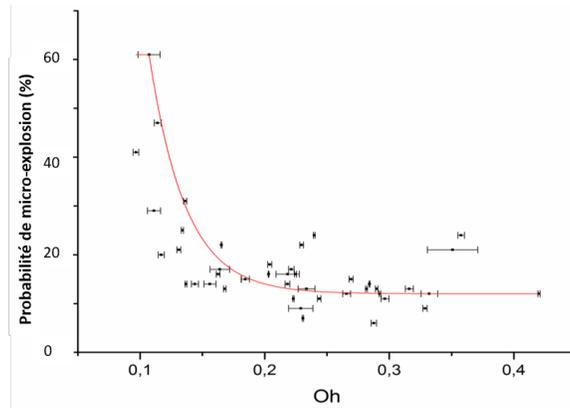


FIGURE 2.15 – Évolution du taux de micro-explosion en fonction du nombre d’Ohnesorge

Dans ce cas, la forte viscosité de la phase continue limite les mouvements des gouttes d’eau et donc leur faculté à coalescer. Généralement, une faible viscosité de l’huile concomitante à une faible quantité de surfactant (afin de maximiser  $\gamma_{W/O}$ ) permet d’atteindre des taux de micro-explosions plus importants.

### Influence de la température de chauffe

La température de la plaque chauffante est un des paramètres étudiés. Elle varie entre 450 et 500°C. La chaleur est transmise de la plaque à la goutte d’émulsion par conduction au travers de la couche de vapeur qui génère l’effet Leidenfrost. La goutte d’émulsion est aussi refroidie par convection naturelle avec une température ambiante de 20°C.

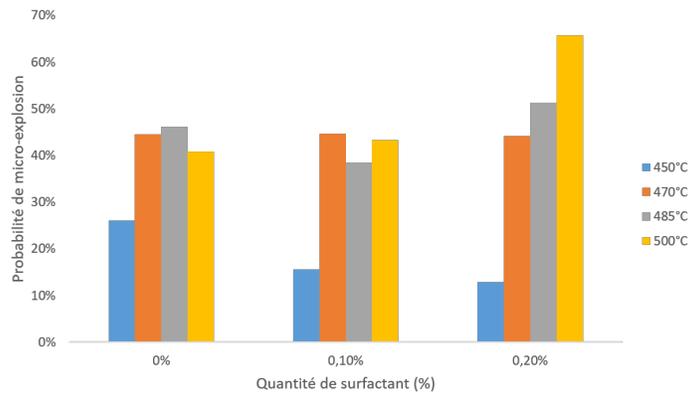


FIGURE 2.16 – Évolution du taux de micro-explosion en fonction de la température et du pourcentage de surfactant

La Fig. 2.16 illustre l’évolution moyenne du taux de micro-explosion en fonction de la température de chauffe. Nous pouvons observer une tendance plutôt croissante du taux de micro-explosion en fonction de la température surtout pour les émulsions contenant 0.2% de surfactant et ceci peut être expliqué par les raisons suivantes.

- La montée en température aurait tendance à altérer les surfactants et ses propriétés [196]. En effet, la tension interfaciale augmente avec la température, ce qui favorise l'occurrence de coalescence et de mûrissement d'Ostwald. Comme nous l'avons vu, ces événements mènent à une évolution de la distribution de taille et augmentent donc la probabilité de micro-explosion.
- L'évolution de certaines propriétés intrinsèques des fluides (densité et viscosité) sous l'effet d'une montée plus rapide en température peut aussi expliquer la tendance observée. En outre, nous avons vu que le rapport de viscosités  $\frac{\mu_c}{\mu_d}$  a une influence non négligeable sur la stabilité de l'émulsion. Ainsi, une baisse de  $\mu_c$  signifie une diminution d' $Oh$ , ce qui correspond à une augmentation du taux de micro-explosion (Fig. 2.15).

### Influence des propriétés physiques des fluides

Tous les essais dont les résultats ont été présentés précédemment ont été réalisés avec des émulsions contenant du gasoil et de l'eau courante. Deux autres configurations sont testées avec de l'huile de tournesol à la place du gasoil, et de l'eau déminéralisée au lieu de l'eau courante. La différence entre l'huile de tournesol et le gasoil se situe au niveau de la viscosité et de la densité, plus élevées dans le cas de l'huile de tournesol (60 mPa.s contre 15 mPa.s et  $940 \text{ kg/m}^3$  contre de  $830 \text{ kg/m}^3$ ). En ce qui concerne la phase dispersée, la différence entre eau courante et eau déminéralisée est l'existence d'impuretés et de particules dans l'eau courante qui pourraient induire des effets non désirables (nucléation hétérogène [75]) durant la montée en température de la goutte d'émulsion. La même procédure présentée dans les sections précédentes est appliquée. Les résultats sont présentés dans les Tab. 2.8 et 2.9.

Composition de l'émulsion			Taux de micro-explosion (%)				
			Débit d'huile (mL/min)				
			100	200	350	400	480
Eau déminéralisée/Gasoil	%eau (%)	5%	60%	25%	59%	65%	69%
		10%	22%	66%	65%	67%	65%
		15%	71%	79%	75%	74%	23%
Eau courante/Gasoil	%eau (%)	5%	29%	45%	47%	52%	62%
		10%	38%	48%	43%	18%	50%
		15%	41%	33%	40%	33%	33%

Tableau 2.8 – Évolution du taux de micro-explosion pour des émulsions d'eau déminéralisée dans le gasoil en comparaison avec l'eau courante

Le Tab. 2.8 présente les taux de micro-explosion pour les émulsions d'eau déminéralisée/-gasoil. Nous pouvons remarquer une nette augmentation de  $\mu_{exp}$  par rapport aux émulsions avec de l'eau courante (60% en moyenne contre 42%). En effet, comme il a été indiqué plus haut, l'eau courante peut contenir des impuretés qui jouent un rôle important dans le déclenchement des changements de phase. La présence de particules ou d'impuretés peut limiter l'apparition d'un état métastable des gouttes dispersées en déclenchant des changements de phase "prématurés". Or comme nous l'avons vu, la présence de gouttes d'eau à l'état métastable favorise l'occurrence de micro-explosion [75, 197]. Il est donc essentiel, pour

des applications industrielles d'atomisation, d'utiliser des produits préalablement filtrés ou purs, afin de permettre aux gouttes dispersées d'atteindre de hauts niveaux de métastabilité (150 – 180°C).

Composition de l'émulsion			Taux de micro-explosion (%)			
			Débit d'huile (mL/min)			
			100	200	350	400
Eau courante/Tournesol	%eau (%)	5%	0%	9%	13%	4%
		10%	0%	4%	4%	5%
		15%	4%	9%	19%	5%

Tableau 2.9 – Évolution du taux de micro-explosion pour des émulsions d'eau courante dans l'huile de tournesol

En ce qui concerne les émulsions d'eau courante/huile de tournesol (Tab. 2.9), on peut observer des probabilités de micro-explosion extrêmement basses, voir nulles pour certaines configurations. Ceci peut être expliqué par l'importante viscosité de l'huile de tournesol et son influence sur la stabilité de l'émulsion. En effet, nous avons vu que pour des nombres d'Ohnesorge élevées (et donc pour des viscosités élevées) le taux de micro-explosion diminue. De même, Paulsen et al. [83] ont démontré que le temps de coalescence de gouttes dispersées dans un autre fluide dépend du ratio des viscosités des deux fluides.

Un autre élément pouvant expliquer la réduction des taux de micro-explosion entre les émulsions eau/gasoil et eau/huile de tournesol est la différence de densité. Il est intéressant de rappeler ici l'expression de la vitesse de sédimentation  $V_s$  (Eq. 2.9), qui dépend de la différence de densité entre phases dispersées et continues  $\Delta\rho = \rho_d - \rho_c$  :

$$V_s = \frac{\Delta\rho g D^2}{18\mu_c} \quad (2.9)$$

$\Delta\rho = 60kg/m^3$  pour des émulsions eau/huile de tournesol et  $170kg/m^3$  pour les émulsions eau/gasoil. Il apparaît donc que la vitesse de sédimentation est 3 fois plus importante dans le cas des émulsions eau/gasoil. Or, la sédimentation est l'élément précurseur de la coalescence. En effet, pendant la sédimentation, les distances entre les différentes gouttes sont réduites ce qui accroît le module des forces attractives entre celles-ci, et donc le taux de coalescence.

Pour des applications industrielles de combustion de carburants émulsionnés, il est donc préférable de choisir, si possible, des phases continues peu visqueuses et dont la densité est différente de celle de la phase dispersée.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur la distribution de taille des gouttes dispersées et sur le taux d'occurrence de la micro-explosion. Les conclusions que nous pouvons en tirer sont les suivantes.

- Pour une émulsification par micro-canaux, la distribution de taille de la phase dispersée dépend principalement de la composition de l'émulsion (quantité d'eau et de surfactant) et de l'énergie fournie au système diphasique (débits d'huile pour un débit d'eau constant). Un intervalle de diamètre [3-18]  $\mu m$  a été mesuré par microscopie optique. Le plus petit diamètre mesuré (3  $\mu m$ ) a été obtenu pour des valeurs maximales de  $\%_{vol\,eau}$  (15%),  $\%_{vol\,surf}$  (0.2%) et de débit  $\dot{V}_c$  (480 mL/min). Le plus gros diamètre mesuré (18  $\mu m$ ) est obtenu pour des valeurs minimales des paramètres énoncés (0% $\%_{vol\,surf}$ , 5% $\%_{vol\,eau}$  et  $\dot{V}_c = 100$  mL/min).
- Nous avons observé que lorsque la phase dispersée (l'eau) ne contient pas d'impuretés, ou très peu (eau déminéralisée), le taux de micro-explosion augmente de façon notable (61% en moyenne contre 39% pour l'eau courante). Ceci favorise l'apparition de gouttelettes d'eau à l'état métastable, dont le changement de phase, plus puissant (durée de changement de phase < 0.2 ms) qu'un changement de phase à température de saturation, permet une atomisation plus optimale.
- L'influence des propriétés des fluides est aussi étudiée en remplaçant le gasoil par de l'huile de tournesol et de l'eau courante par l'eau déminéralisée. Nous avons remarqué qu'une phase continue plus dense et visqueuse engendre moins de micro-explosion à cause des forces de frottement visqueux qui dominent les forces inertielles et inhibent la sédimentation et donc la coalescence des gouttes dispersées.
- Le nombre d'Ohnesorge semble être un indicateur adéquat car il prend en compte les propriétés intrinsèques des fluides (densité et viscosité), mais aussi la tension d'interface entre ces deux fluides. Il a été démontré que le taux de micro-explosion est à son maximum (60%) pour des Oh de l'ordre de 0.1, c'est-à-dire dans des situations où la coalescence est favorisée, ce qui confirme les observations expérimentales des différents auteurs cités précédemment [6, 7, 21, 144, 146].

Nous avons démontré que le caractère aléatoire de la micro-explosion est caractérisé principalement par l'aptitude des gouttelettes d'eau dans l'émulsion à coalescer. Les événements internes ayant lieu durant la chauffe de la goutte d'émulsion semblent être importants à caractériser. Pour cette raison, nous présenterons dans le chapitre suivant les résultats issus de la caractérisation d'évènements internes grâce notamment à des diagnostics optiques à haute fréquence d'acquisition.

# Chapitre 3

## Mesure de la granulométrie de gouttes dispersées et étude de l'atomisation

### 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons réalisé une étude portant sur l'influence de plusieurs paramètres sur le taux d'occurrence de la micro-explosion. La principale conclusion de cette étude est l'étroite relation entre micro-explosion et coalescence des gouttes dispersées, que nous avons pu quantifier à l'aide du nombre d'Ohnesorge  $Oh$ . De même, nous avons observé que pour les mêmes conditions initiales en moyenne, la qualité de l'atomisation diffère d'une goutte à l'autre. Pour cette raison, nous avons abordé le phénomène de micro-explosion d'un point de vue statistique, en considérant pour chaque configuration, le ratio du nombre de micro-explosion par le nombre total de gouttes.

Afin de mieux comprendre les facteurs régissant la qualité de l'atomisation, il semble nécessaire de pouvoir suivre et observer "l'histoire thermique" et granulométrique des gouttes d'eau dispersées dans l'huile, en mettant en place un banc d'essai expérimental. Plusieurs contraintes se sont imposées :

- les émulsions sont des systèmes où la phase dispersée se présente sous la forme de gouttelettes dont l'échelle de taille est micrométrique,
- le caractère instable d'une goutte d'émulsion portée à température (évolution de la distribution de taille à cause de la coalescence et mouvements convectifs) rend sa caractérisation difficile. La fréquence d'acquisition doit être en accord avec la constante de temps des événements décrits ,
- l'aspect intrusif de la mesure doit être minimale, voir inexistante. En effet la présence de corps externes (thermocouples, impuretés...) peut engendrer une nucléation anticipée,
- la méthode expérimentale doit permettre la visualisation des événements. Le signal de mesure doit être en adéquation avec la sensibilité du capteur utilisé.

Les diagnostics optiques représentent une alternative sérieuse, de par leur caractère non-intrusif. Parmi ces méthodes, on peut citer notamment la fluorescence induite par laser (LIF) qui se caractérise par un temps de réponse très faible et une grande amplitude de signal comparé à la phosphorescence, par exemple (Fig. 3.1).

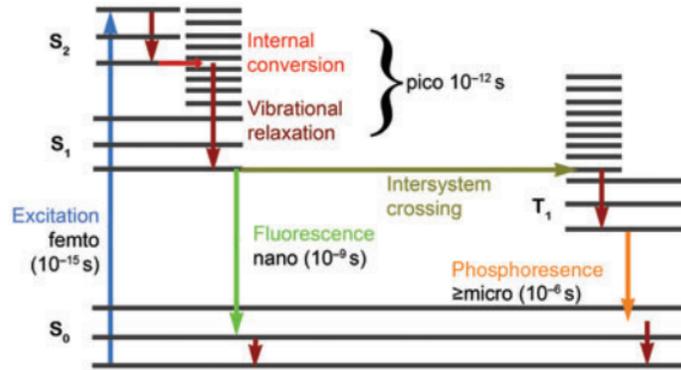


FIGURE 3.1 – Diagramme de Jablonski [198]

Rappelons que la LIF est une technique optique qui consiste en la réémission de la lumière par certaines molécules (traceur fluorescent préalablement dissous dans le fluide concerné), à une longueur d'onde  $\lambda_f$  différente de celle du faisceau incident. Son principal avantage réside dans une bonne résolution spatio-temporelle de la mesure ( $\approx 10$  ns et  $100 \times 100 \mu m^2$ ) [199]. Couplée à une caméra rapide à haute fréquence d'acquisition, cette technique a le potentiel pour caractériser l'atomisation ainsi que les événements antérieurs : granulométrie, vitesse et aspect des gouttes d'eau internes.

L'objectif de ce chapitre est de vérifier cette hypothèse, en mettant en place une méthode expérimentale basée sur la LIF pour caractériser l'évolution de paramètres clés (distribution de taille et position des gouttes d'eau dispersées), la valider et l'appliquer sur un plus grand nombre de cas. Un intérêt sera porté sur l'identification de critères quantitatifs pouvant expliquer et prédire la qualité de l'atomisation.

## 3.2 Méthodes expérimentales

### 3.2.1 Préparation des émulsions

#### Choix des composants

Les 3 composants principaux d'une émulsion W/O sont :

- **la phase dispersée.** Pour cette campagne expérimentale, l'eau déminéralisée sera choisie au détriment de l'eau courante pour les raisons détaillées dans le chapitre précédent (présence d'impuretés susceptibles d'engendrer une nucléation). De plus, la présence d'impuretés pourrait gêner la visualisation,
- **la phase continue.** Ici nous choisirons le n-tétradécane ( $C_{14}H_{30}$ ) au détriment du gasoil, car cet alkane a l'avantage de présenter des propriétés physiques proches de celles du gasoil. Ceci nous permet alors d'utiliser les résultats du chapitre précédent pour la composition de l'émulsion. Le second avantage est que cet alkane est un hydrocarbure excité seulement par des longueurs d'onde correspondant à l'Ultra Violet. De plus, le

- gasoil pourrait contenir des particules pouvant être excitées par les longueurs d’onde que nous utilisons et ainsi, fausser les mesures,
- **le surfactant.** Du Span 83 (HLB=3.7) est utilisé.

Comme nous l’avons précisé précédemment, l’objectif est d’utiliser la LIF pour caractériser les émulsions. Or la LIF consiste en la dissolution d’un traceur fluorescent dans le liquide à étudier. Dans notre cas, de la Fluorescéine a été utilisée. Ce traceur se présente initialement sous la forme d’une poudre rouge qui se dissout dans la phase qui nous intéresse (eau). Étant donné que sa diffusion dans le n-tétradécane est très lente, la fluorescéine est donc considérée comme insoluble dans l’huile. La Fig. 3.2 présente les spectres d’émission et d’excitation de la Fluorescéine.

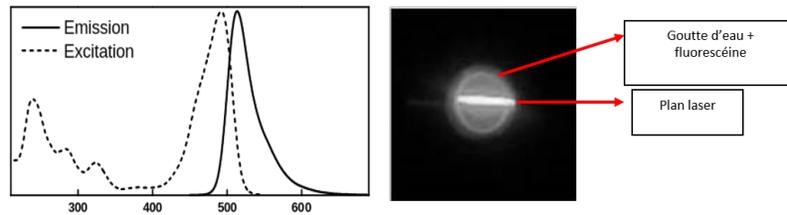


FIGURE 3.2 – (a) Spectre d’excitation et d’émission de la Fluorescéine ; (b) Photographie du plan laser traversant la goutte d’émulsion

## Émulsification

Le procédé d’émulsification choisi est l’agitation mécanique. Cette fois-ci l’émulsification par micro-canaux n’est pas adéquate car nous produisons un volume limité d’émulsion (20-30 mL). Afin de garantir une bonne homogénéisation du traceur fluorescent, la Fluorescéine est préalablement mélangée à l’eau par agitation mécanique pendant quelques minutes. La même procédure est appliquée au n-tétradécane avec le Span 83, qui lui est soluble dans l’huile.

La composition retenue est la suivante : 5-7%<sub>vol</sub> d’eau dans laquelle est dissoute la Fluorescéine avec une concentration de 0.93 mol/L, 0.1 %<sub>vol</sub> de surfactant, le reste (94.9%) étant du n-tétradécane. En effet, d’après les résultats du Chapitre 2, cette configuration propose le plus haut taux de micro-explosion ( $\approx 60\%$ ). Même si la fluorescéine est soluble dans l’eau, elle peut être considérée comme une impureté pouvant favoriser une nucléation anticipée et peut aussi modifier la tension d’interface  $\gamma_{W/O}$ . Cependant, c’est un compromis qui doit être consenti afin de réaliser les mesures désirées. L’émulsification par agitation est réalisée à 1500 rpm pendant 15 minutes à température ambiante afin d’assurer une distribution uniforme.

### 3.2.2 Dispositif optique

La Fig. 3.3 présente une photographie du banc expérimental, et comme nous pouvons le voir, il est composé :

- d’un laser continu (Nd-YAG 2<sup>nd</sup> harmonic, Spectra Physics), d’une puissance maximale de 10 W, émettant un faisceau monochromatique à  $\lambda = 532nm$ ,

- d'une paire de lentilles transformant le faisceau incident en un plan laser,
- de la plaque chauffante présentée dans le chapitre précédent,
- d'une caméra rapide Photron V4 Fastcam, montée perpendiculairement au faisceau laser incident. Cette caméra utilise un capteur CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) offrant des fréquences d'acquisition de 12500 fps (frames per second) pour une résolution de  $1024 \times 1024$  pixels. Pour des acquisitions plus rapides, la résolution est logiquement diminuée,
- d'un filtre passe-bande pour des longueurs d'onde de  $550 \pm 5$  nm permettant d'isoler seulement cette bande spectrale qui correspond à la longueur d'onde émise par fluorescence.

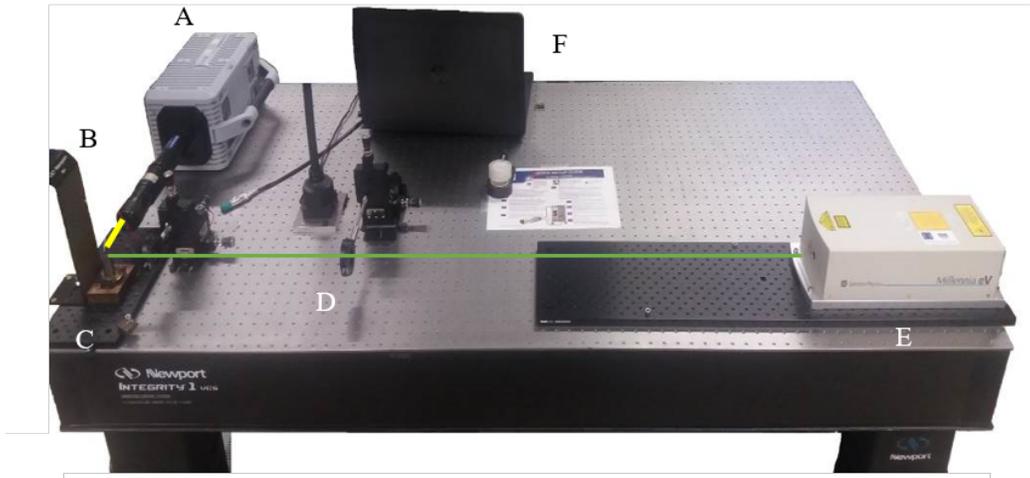


FIGURE 3.3 – Photographie du banc expérimental : A- Caméra rapide, B- Stoppeur de faisceau, C- Plaque chauffante, D- Lentilles, E- Laser, F- Ordinateur

Après l'étape d'émulsification, une goutte d'émulsion de diamètre moyen 2.5 mm, préalablement prélevée à l'aide d'une seringue et déposée sur la plaque chauffante (effet Leidenfrost), est excitée par un faisceau laser à une longueur d'onde  $\lambda = 532nm$  (Fig. 3.4).

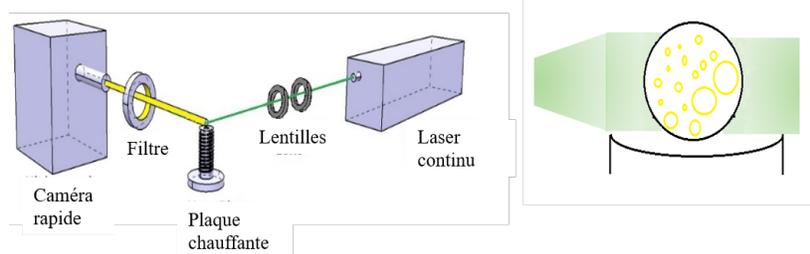


FIGURE 3.4 – Schéma de la procédure expérimentale

Le faisceau laser (réglé à 4W) est transformé en plan laser à l'aide des lentilles concaves (Fig. 3.2), d'une épaisseur de 100-150  $\mu m$  qui traverse la goutte d'émulsion. Cette configuration

correspond au Planar Laser Induced Fluorescence (PLIF). Rappelons que faisceau incident excite les molécules de fluorescéine contenue dans l'eau, qui ré-émettent de la lumière selon le spectre d'émission (Fig. 3.2).

Cette lumière est filtrée à l'aide d'un filtre passe-bande à une longueur d'onde de 550 nm, avant d'atteindre le capteur de la caméra. Étant donné la solubilité négligeable de la Fluorescéine dans l'huile, nous pouvons supposer que la lumière de fluorescence mesurée provient uniquement des gouttes d'eau dispersées.

La fréquence d'acquisition choisie est comprise entre 2000 et 5000 fps pour un temps d'exposition compris entre 0.08 et 0.125 ms, ce qui représente un bon compromis entre la qualité des images (temps d'exposition assez faible afin de considérer les mouvements de convection internes à la goutte d'émulsion) et le nombre d'images à traiter (temps de calcul).

### 3.2.3 Traitement d'images

L'ensemble des images recueillies à l'aide de la caméra rapide est par la suite traité à l'aide de "Image Processing Toolbox" de Matlab [200]. L'algorithme complet est donné en Annexe 1. Il est important de savoir que chaque image brute correspond à une matrice de taille  $m \times n$ . Ici  $m = n = 1024$ , ce qui correspond à la résolution de la caméra rapide. Chaque pixel est donc représenté par un élément de cette matrice dont la valeur dépend de l'intensité lumineuse mesurée par le capteur. Ainsi, les pixels représentant les gouttes d'eau étant plus brillants (car la lumière ré-émise provient exclusivement des gouttes d'eau), la valeur des pixels concernés devrait être plus importante que celle des pixels représentant la phase continue. Il est donc nécessaire d'améliorer le contraste des images brutes pour permettre une meilleure identification des gouttes d'eau.

Dans cette partie, plusieurs méthodes seront appliquées sur la même image brute, pour une meilleure comparaison entre les différentes techniques (Voir Annexe B).

#### Amélioration du contraste

L'amélioration du contraste est un élément clé du traitement d'image afin de faciliter l'identification des gouttes d'eau en augmentant virtuellement la valeur de leurs pixels. Le contraste est déterminé par des différences de luminosité et peut être défini de différentes façons :

- dans le cas d'une variation d'intensité lumineuse ( $I_{zone}$ ) sur un fond uniforme ( $I_{moy}$ ), le contraste de l'image  $C_{im}$  s'exprime selon la relation suivante, dite de Weber [201] (Eq. 3.1) :

$$C_{im} = \frac{I_{zone} - I_{moy}}{I_{moy}} \quad (3.1)$$

- lorsque les images se présentent sous la succession de franges sombres et claires sur l'image, le contraste est dit de Michelson [202] et s'écrit (Eq. 3.2) :

$$C_{im} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (3.2)$$

Sur le Toolbox de Matlab plusieurs fonctions peuvent être utilisées, mais dans le présent chapitre nous présenterons les trois méthodes les plus intéressantes et les moins coûteuses en temps de calcul :

- *Imadjust* : il s'agit d'une fonction dont le paramètre d'entrée principal est une image en niveaux de gris se présentant sous la forme de matrice  $m \times n$ . Elle transforme l'intensité des pixels en saturant les 1% de pixels dont la valeur est la plus basse et idem pour les pixels les plus brillants. La Fig. 3.5 présente une image brute et une autre sur laquelle la fonction "imadjust" est appliquée. En regardant les histogrammes des images on peut s'apercevoir de la différence. Comme nous pouvons le remarquer, le fait de saturer les pixels les moins brillants et les plus brillants augmente le bruit du signal. Pour certaines images, nous pouvons rajouter d'autres arguments d'entrées, par exemple l'intervalle d'intensité sur lequel la fonction doit être appliquée.

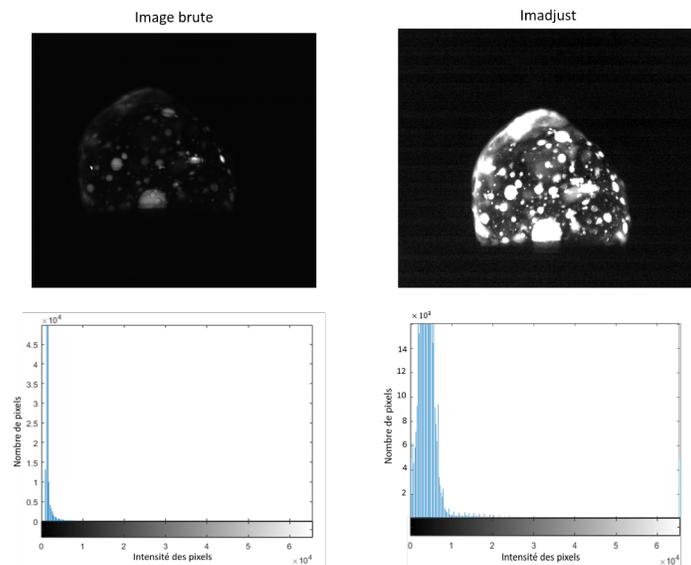


FIGURE 3.5 – Images et histogrammes avant et après l'application de la fonction *imadjust*

- *Histeq* : cette fonction nécessite la définition d'un histogramme désiré, appelé "Target Histogram". Généralement cette fonction génère une amplification trop importante (Fig. 3.6), et n'est utilisée que pour les images où l'intensité lumineuse est vraiment faible.
- *Bitshift* : cette fonction a pour argument d'entrée l'image brute, et un coefficient  $k$  tel que chaque pixel de l'image soit multiplié par  $2^k$ . Comme nous pouvons le voir l'histogramme est décalé vers la droite (augmentation de l'intensité lumineuse) (Fig. 3.7).

Une dernière méthode visant à améliorer l'identification des gouttes d'eau est la binarisation de l'image. Une image binaire est une matrice où les valeurs des pixels sont soit 0 ou 1. En effet, tous les pixels dont la valeur est inférieure à une valeur seuil préalablement fixée

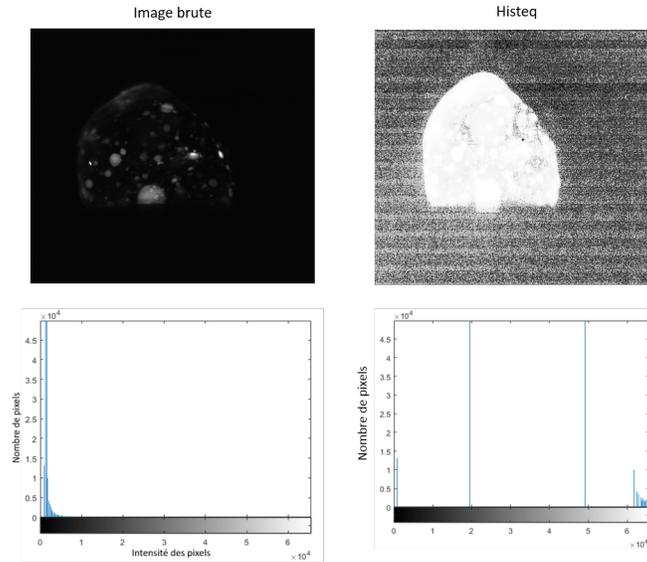


FIGURE 3.6 – Images et histogrammes avant et après l’application de la fonction *histeq*

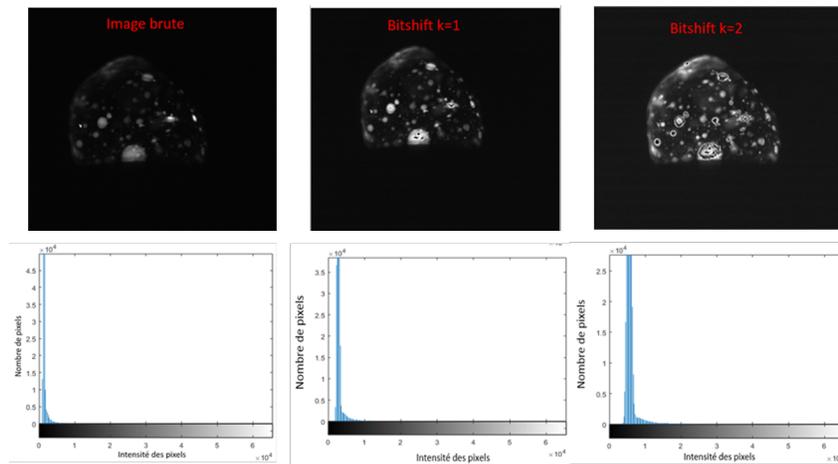


FIGURE 3.7 – Images et histogrammes avant et après l’application de la fonction *bitshift*

deviennent nuls, les autres prennent la valeur 1 (Fig. 3.8).



FIGURE 3.8 – Image avant et après la binarisation

## Soustraction de "background"

La soustraction de "background" est une méthode utilisée notamment pour améliorer la netteté d'une interface et réduire le bruit de l'image brute ou le bruit généré par l'amélioration du contraste. C'est une technique très utilisée dans les configurations où les particules sont en mouvement, ce qui est notre cas. Elle consiste en des opérations morphologiques de base comme la dilatation et l'érosion [203,204]. Afin de soustraire le background, il faudrait tout d'abord le générer à partir d'une image donnée.

L'une des méthodes les plus utilisées est de générer un filtre gaussien qui est considéré comme l'arrière plan et de le soustraire de l'image d'origine. Cette méthode est appelée la différence de gaussienne. Ce filtre gaussien est une version floutée de l'image brute par la convolution de celle-ci (Fig. 3.9).

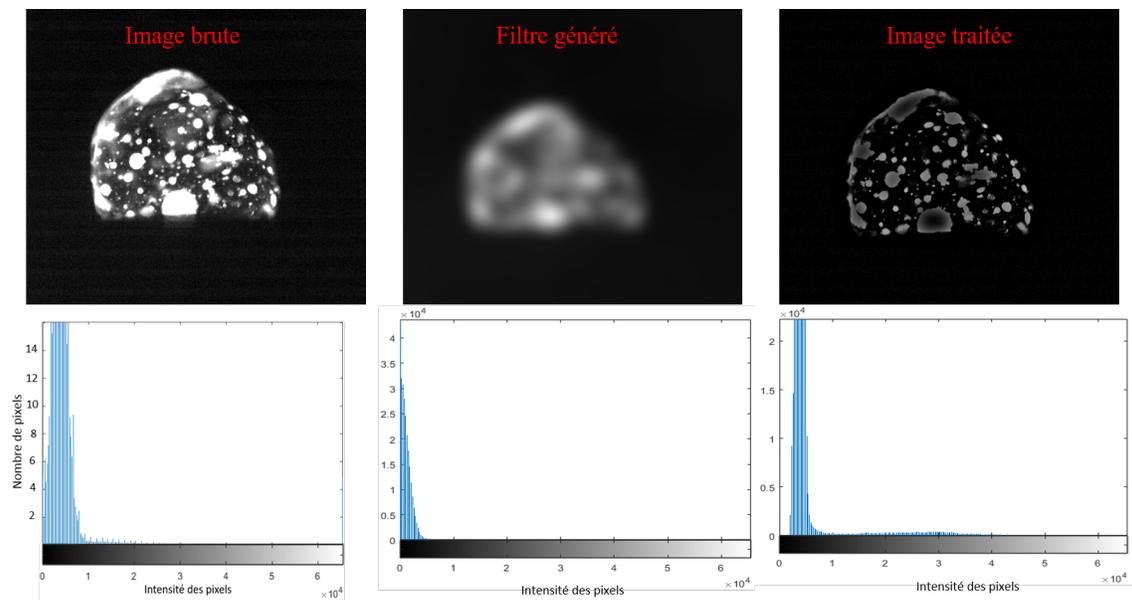


FIGURE 3.9 – Images et histogrammes avant et après la soustraction du filtre gaussien

Néanmoins, cette méthode, bien qu'elle soit très efficace pour diminuer le bruit, présente un inconvénient qui peut devenir gênant. En effet, d'après Bowden et al. [205], cet inconvénient serait la réduction inhérente du contraste global de l'image traitée. Une seconde méthode serait d'utiliser les strel (Morphological Structuring Element) ou élément morphologiquement structurant, d'une taille donnée. Dans notre cas, la forme de cet élément sera circulaire et de taille 20 pixel. La Fig. 3.10 montre le filtre généré et le résultat de la soustraction du background par cette méthode.

La plupart des images a été traitée à l'aide d'un ajustement de contraste combiné à une soustraction du background pour une meilleure identification des gouttes. Néanmoins, d'autres images nécessitent un traitement plus approfondi, surtout celles où l'on observe la présence de vapeur. L'Annexe B présente l'algorithme de traitement d'image utilisé, avec différentes options en fonction de la qualité de l'image brute.

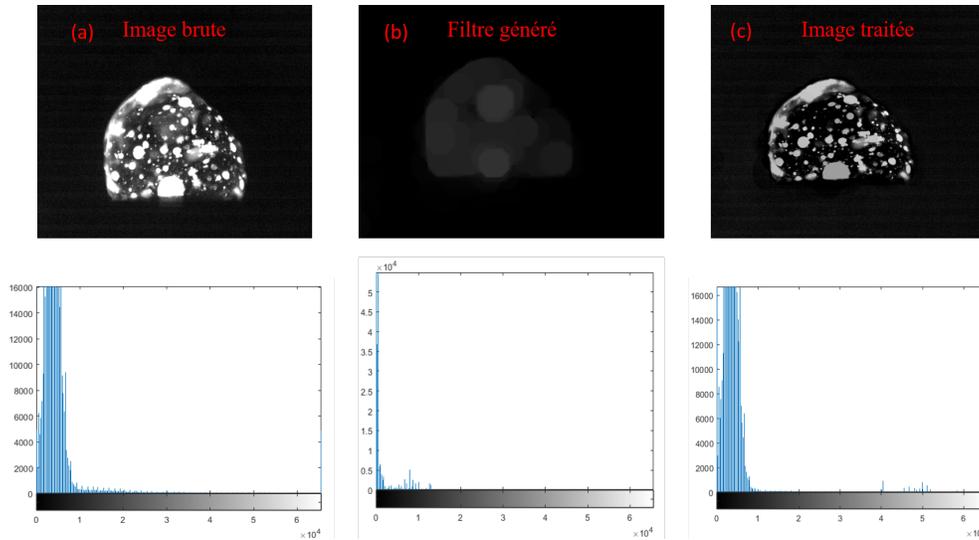


FIGURE 3.10 – Images et histogrammes avant et après la soustraction du background généré par strel

### 3.2.4 Identification et mesure de la taille de gouttes d'eau

L'objectif principal des différentes méthodes de traitement d'image présentées précédemment est de créer le contraste nécessaire afin de pouvoir identifier des gouttes d'eau brillantes dans l'huile, représentée par un arrière-plan sombre. L'identification de gouttes revient à faire de la reconnaissance de forme quasi-circulaire (le mouvement convectif au sein de la goutte d'émulsion tend à déformer les gouttes dispersées), car la projection d'une goutte sur un plan 2D est un disque. La principale méthode pour la détection de cercles est la Transformée de Hough.

#### Transformée de Hough

La Transformée de Hough est une méthode de reconnaissance de forme mise en place en 1959 par Hough [206]. Initialement, cette méthode était destinée à reconnaître des droites dans des images, mais a été améliorée en 1972 [207] pour la reconnaissance d'autres formes géométriques, dont le cercle qui sera au centre de notre étude.

Pour la détection de cercle sur Matlab, la fonction *imfindcircles* peut être utilisée. Trois paramètres sont calculés (en sortie) : les deux coordonnées  $(x, y)$  du centre du cercle et le rayon  $r$ . En ce qui concerne les paramètres d'entrées, ils sont au nombre de deux : bien sûr, l'image préalablement traitée, ainsi que les rayons des cercles à détecter (si connus). Dans le cas où ces derniers ne sont pas connus, on choisit une gamme de taille dans l'intervalle

$$[R_{min} - R_{max}].$$

La première étape est la détection des contours, qui dans notre cas est facilitée par le traitement d'image. Cette détection peut être réalisée à l'aide de l'étude des dérivées premières (Gradient) ou secondes (Laplacien) de l'intensité lumineuse (Fig. 3.11). La méthode par gradient présente l'avantage d'être indépendante du bruit, mais elle consomme plus de temps de calcul que la méthode par dérivées secondes. Celles-ci sont plus rapides et précises mais sensibles au bruit.

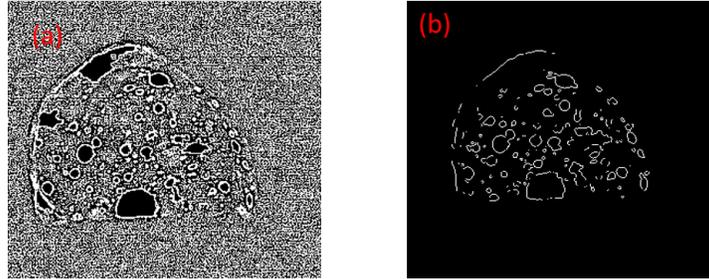


FIGURE 3.11 – Détection de contours avec la méthode de Laplace (a) et du Gradient (b)

Chaque point (ou pixel) du contour généré fait potentiellement partie d'un cercle de rayon  $R \in [R_{min}; R_{max}]$ . Ainsi, pour chacun de ces points, des cercles de différents rayons, centrés sur le pixel concerné, sont virtuellement tracés. Un espace en 3D est donc obtenu  $(x, y, R)$ , et seront retenues seulement les configurations correspondant à des maximums locaux.

Cette technique possède un potentiel intéressant, surtout que le temps de calcul peut être réduit dans le cas où les rayons sont connus (ou quand la gamme  $[R_{min}; R_{max}]$  n'est pas très large). Néanmoins, dans notre cas où nous travaillons sur des gouttes d'émulsion W/O à haute température, l'identification des gouttes peut être difficile voir impossible au vu de la qualité de l'image.

Un exemple est donné dans la Fig. 3.12, qui représente la goutte d'émulsion lors d'un puffing : la déformation de la goutte combinée à la présence de vapeur peuvent induire des erreurs de mesure.

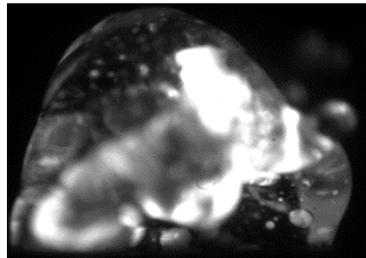


FIGURE 3.12 – La présence de vapeur (suite à un puffing) peut engendrer des difficultés de mesure de tailles.

Pour conclure, la Figure 3.13 résume les différentes étapes de l'enregistrement de l'image brute jusqu'au calcul de la distribution de taille. L'algorithme utilisé est présenté dans l'Annexe B.

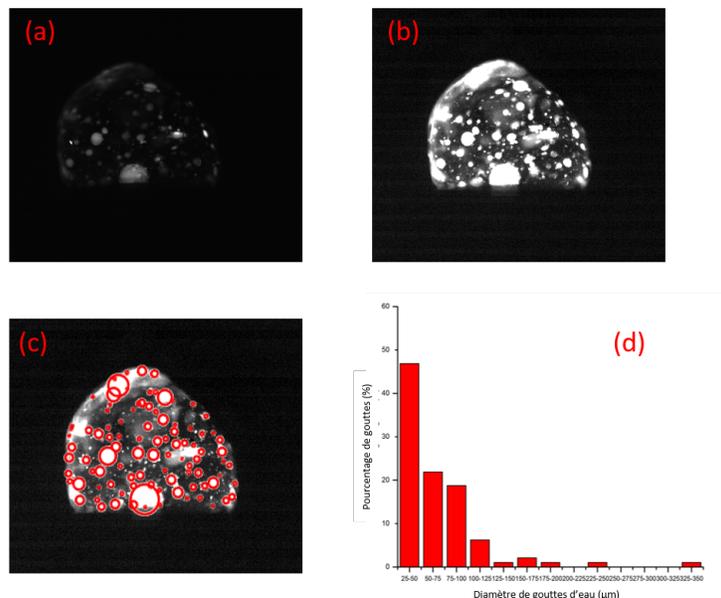


FIGURE 3.13 – (a) : Image brute, (b) : Image traitée (contraste et arrière plan), (c) : Identification et mesure des tailles de gouttes, (d) : Distribution des diamètres de gouttes d'eau

### Mesures manuelles

Les mesures manuelles de diamètre de gouttes sont effectuées à l'aide du logiciel *Olympus Stream*. Le processus est expliqué dans la section 2.2.2 du Chapitre 2.

Le principal objectif de ces mesures est de valider ou non les résultats obtenus grâce à l'algorithmique de reconnaissance de formes. Sur plusieurs clichés, nous avons appliqué le même traitement d'image et avons mesuré manuellement le diamètre de chaque goutte, afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux générés par Matlab (Image Processing Toolbox).

## 3.3 Résultats expérimentaux

Cette section dédiée aux résultats est divisée en trois parties distinctes. Tout d'abord, nous nous intéresserons à la validation de la méthode de mesure granulométrique mise en place grâce à l'étude de l'évolution de la taille moyenne et de la distribution de taille des gouttelettes dispersées durant la montée en température d'une goutte d'émulsion. S'en suivra ensuite une étude plus approfondie, portant sur l'analyse de l'atomisation de plus d'une cinquantaine de gouttes. Enfin, un intérêt sera porté sur les événements se produisant durant la montée en température, mais surtout à la goutte d'eau déclenchant l'atomisation.

### 3.3.1 Validation de la méthode de mesure granulométrique

La durée de vie de 2 gouttes d'émulsion (E1) et (E2) composées respectivement de 5 et 7%<sub>vol</sub> d'eau et de 0.1%<sub>surf</sub> est enregistrée grâce à la caméra rapide, avec une fréquence d'acquisition de 2000 fps et un temps d'exposition de 0.125 ms. Les durées de l'expérience sont respectivement de 950 ms pour E1 et 545 ms pour E2, temps au bout duquel une atomisation optimale a lieu. Les Fig. 3.14 et 3.15 présentent l'évolution du diamètre moyen des gouttelettes dispersées pendant cette période, à l'aide de l'algorithme présenté précédemment (courbe bleue, mesures automatiques) et des mesures "Olympus Stream" (courbe orange, mesures manuelles).

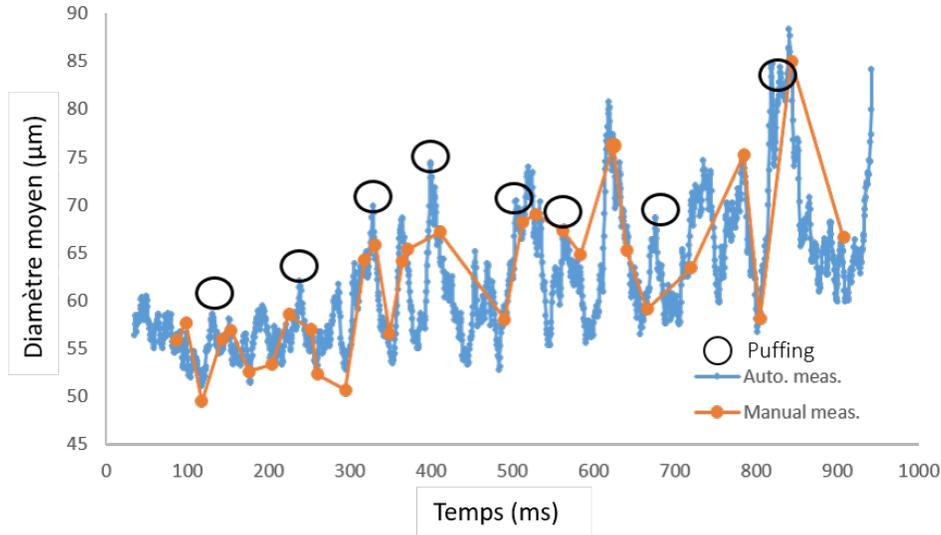


FIGURE 3.14 – Évolution du diamètre moyen de la phase dispersée en fonction du temps (E1)

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures obtenues par traitement d'image, nous avons comparé les résultats "Image Processing Toolbox" et "Olympus Stream". Nous constatons que pour 95% des images traitées, l'erreur estimée  $er$  (Eq. 3.3) entre le diamètre mesuré manuellement, considéré comme la référence  $D_{ref}$ , et numériquement  $D_{auto}$  ne dépasse pas les 10%. Les plus grands écarts sont observés principalement lors de puffing générant de la vapeur qui limite la "visibilité".

$$er = 100 \times \frac{|D_{ref} - D_{auto}|}{D_{ref}} \quad (3.3)$$

Nous pouvons noter que l'allure générale de l'évolution du diamètre moyen est croissante, la coalescence des gouttes d'eau en est la principale cause (Fig. 3.16).

De plus, l'augmentation de la température au cours du temps a pour conséquences concomitantes la diminution de la viscosité de la phase continue et l'augmentation de la tension d'interface eau/huile. Ces deux éléments engendrent une nette augmentation du taux de coalescence.

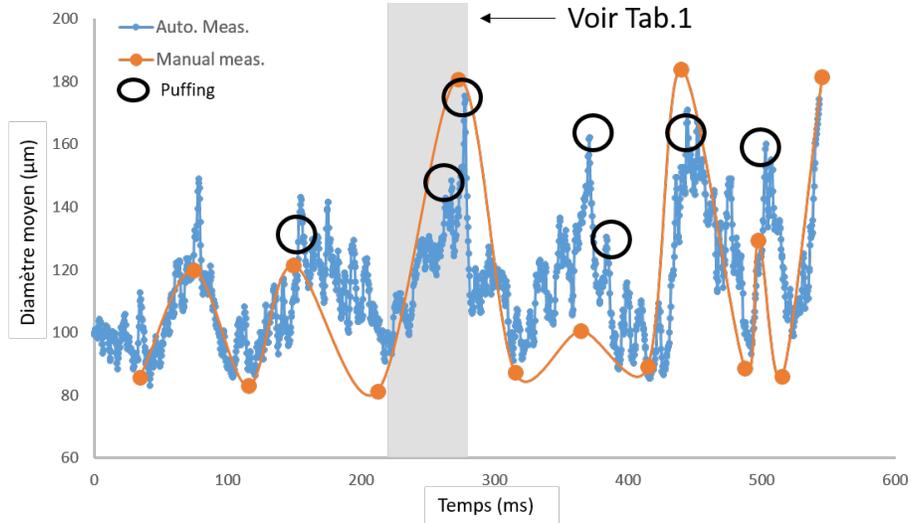


FIGURE 3.15 – Évolution du diamètre moyen de la phase dispersée en fonction du temps (E2)

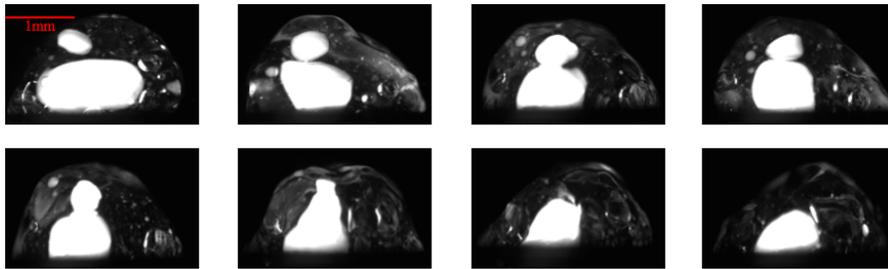


FIGURE 3.16 – Coalescence de deux gouttes d'eau dispersées dans du n-tetradecane

Malgré la tendance plutôt croissante du diamètre moyen, nous pouvons aussi remarquer des décroissances locales, conférant à la courbe une allure oscillatoire. Ceci peut être expliqué par trois raisons.

- Nous avons observé que certaines gouttes d'eau changent de phase. Ces événements sont appelés "puffings intermédiaires" (cercles sur noir sur les Fig. 3.14 et 3.15) car ils n'ont aucune influence sur la durée de vie de l'émulsion (Fig. 3.17). Étant donné que le traceur fluorescent (i.e. Fluorescéine) ne change pas de phase (température de dégradation de 300°C [208]), la bulle de vapeur formée n'est plus détectable par l'algorithme, ce qui engendre la baisse du diamètre moyen.
- Nous devons considérer aussi que les images obtenues sont une projection 2D des phénomènes se produisant à l'intérieur de la goutte d'émulsion. En analysant les vidéos, il apparaît que certaines gouttes ont tendance à disparaître du champ de vision puis réapparaître quelques millisecondes plus tard, ce qui pourrait expliquer ce caractère oscillatoire. Ces mouvements de convection sont induits, en partie, par des forces mécaniques, causées par les déformations de la goutte d'émulsion suite à un puffing intermédiaire, par exemple. Lorsque la goutte d'eau n'est pas dans le plan laser, elle ne peut pas être excitée. Elle est par conséquent non détectable par le système

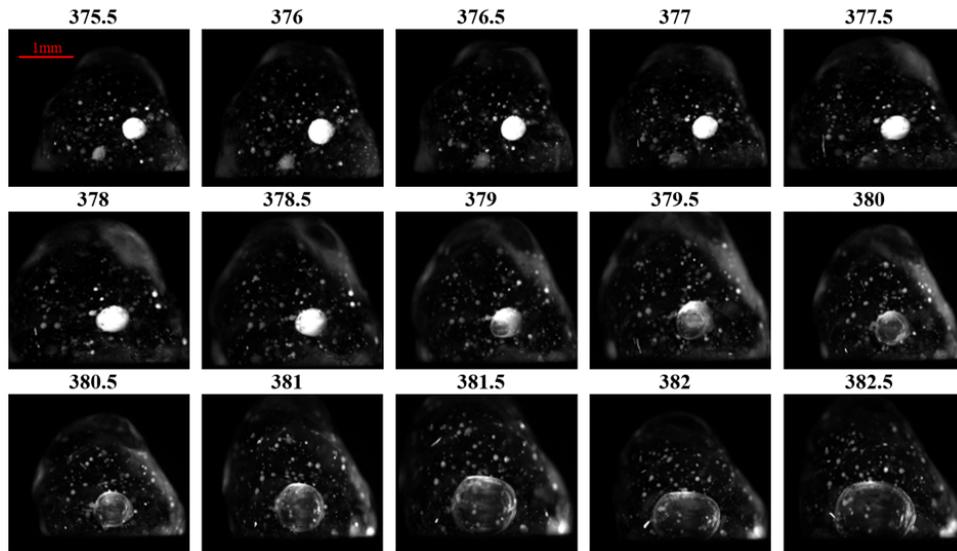


FIGURE 3.17 – Changement de phase liquide-vapeur de l’eau préalable à un puffing

d’acquisition (voir Fig. 3.18). En ce qui concerne les plus grosses gouttes, celles-ci ne disparaissent pas complètement, mais leur diamètre apparent peut varier. Cette variation a été estimée à  $\pm 5\%$ , ce qui reste inférieur à la précision de la mesure (10%).

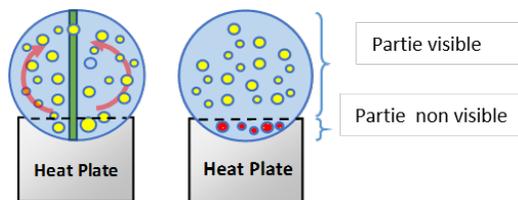


FIGURE 3.18 – Mouvements de convection interne au sein de la goutte d’émulsion

- Un dernier élément pouvant expliquer la tendance oscillatoire est la forme de la plaque chauffante. En effet, il a été précisé que celle-ci avait une forme convexe afin de limiter les mouvements de la goutte d’émulsion. Dans ce cas, la partie basse de la goutte n’est pas visible par la caméra (Fig. 3.18).

Dans le cas de dispersions polydisperses (émulsion), le diamètre moyen est un paramètre nécessaire mais insuffisant pour apprécier la granulométrie. Or, comme nous l’avons vu, la distribution de taille d’une émulsion joue un rôle non négligeable dans la qualité de l’atomisation, essentiellement en favorisant les événements de coalescence. Les Tab. 3.1 et 3.2 présentent l’évolution de la distribution de taille des gouttes d’eau dispersées dans le cas de la goutte E2, respectivement entre un minima et maxima locaux (Voir Fig. 3.15), et puis sur la durée totale de l’étude.

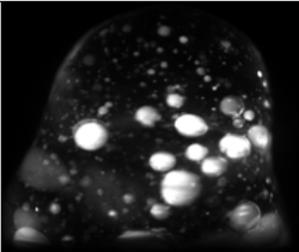
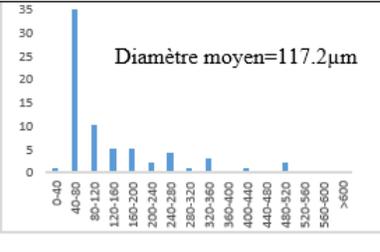
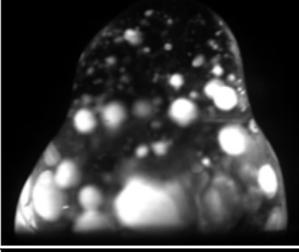
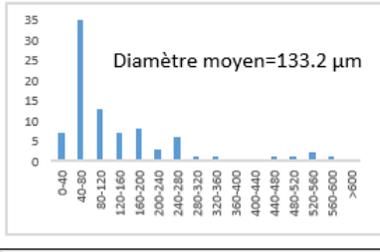
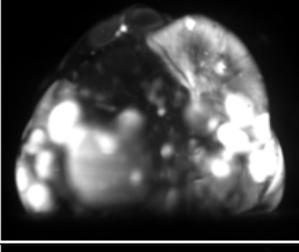
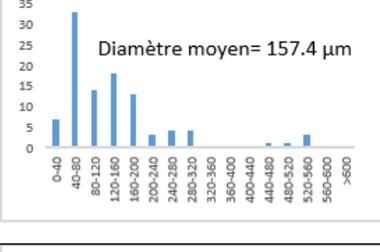
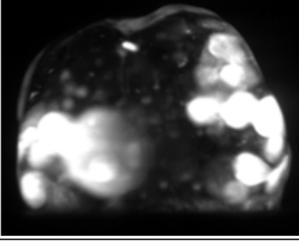
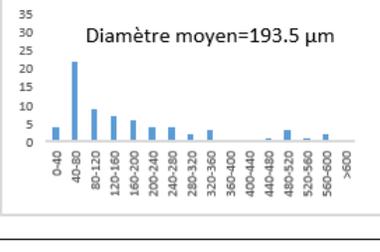
Temps (ms)	Image	Distribution de taille ( $\mu\text{m}$ )	Commentaires
222.75		 <p>Diamètre moyen=117.2<math>\mu\text{m}</math></p>	Distribution serrée avec 75% des gouttes ayant un diamètre <120 $\mu\text{m}$
243.87		 <p>Diamètre moyen=133.2 <math>\mu\text{m}</math></p>	La distribution s'élargit avec apparition de gouttes de taille intermédiaire
273.24		 <p>Diamètre moyen= 157.4 <math>\mu\text{m}</math></p>	Des puffings intermédiaires ont lieu, réduisant le nombre de gouttes mesuré
274.89		 <p>Diamètre moyen=193.5 <math>\mu\text{m}</math></p>	Augmentation importante (de 10 à 25%) des grosses gouttes (>260 $\mu\text{m}$ ) et diminution de 20% des petites gouttes (<120 $\mu\text{m}$ )

Tableau 3.1 – Évolution de la distribution de taille entre minima et maxima locaux

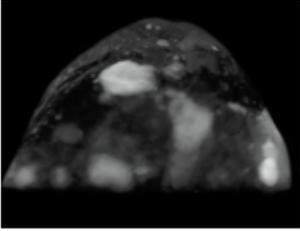
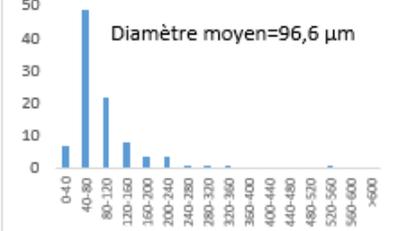
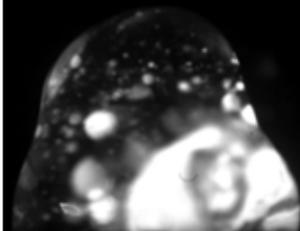
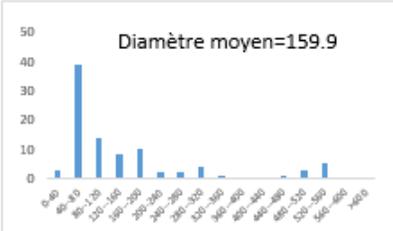
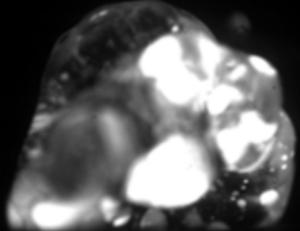
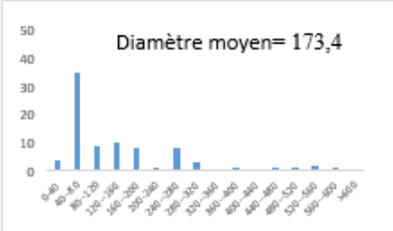
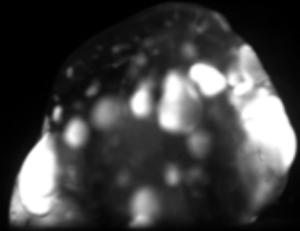
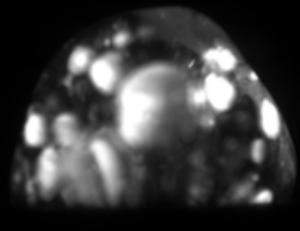
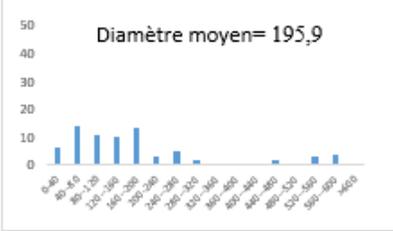
Temps (ms)	Image	Distribution de taille ( $\mu\text{m}$ )	Commentaires
0		 <p>Diamètre moyen=96,6 <math>\mu\text{m}</math></p>	Distribution normale assez serrée (92% des gouttes ont un diamètre <120 $\mu\text{m}$ )
175		 <p>Diamètre moyen=159.9</p>	La distribution commence à s'élargir mais reste quand même assez serrée (70% des gouttes <120 $\mu\text{m}$ )
370.6		 <p>Diamètre moyen= 173,4</p>	Apparition de gouttes de taille intermédiaire (entre 280 et 480 $\mu\text{m}$ )
444.6		 <p>Diamètre moyen= 187 <math>\mu\text{m}</math></p>	Diminution du nombre de gouttes détectées, principalement à cause des puffings et de la coalescence
546.3		 <p>Diamètre moyen= 195,9</p>	Même tendance observée pour t=444ms, mais avec l'augmentation du nombre de plus grosses gouttes et disparition des plus petites

Tableau 3.2 – Évolution de la distribution de taille

### 3.3.2 Caractérisation de l'atomisation

Après la validation de la méthode de mesure granulométrique, nous avons décidé de l'appliquer pour l'étude et la caractérisation de la chauffe de 50 gouttes d'émulsion W/O. Nous avons vu précédemment que la micro-explosion est un phénomène parfois difficile à reproduire. Pour cette raison, un grand nombre de cas a été considéré. Rappelons que l'émulsion est composée de 5%<sub>vol</sub> d'eau et 0.1%<sub>vol</sub> de surfactant. Cette composition assure une plus grande probabilité de micro-explosion (Cf. Chapitre 2). La température de la plaque est fixée à 500°C, avec une fréquence d'acquisition de 5000 fps et un temps d'exposition de 0.08 ms.

Sur les 50 cas traités, nous avons observé 38 micro-explosions, ce qui représente un taux de 76%, le reste des gouttes étant partiellement atomisé (puffing). Les résultats de cette étude peuvent être divisés en deux parties.

- L'observation des événements antérieurs à l'atomisation, que l'on retrouve dans la totalité des cas.
- Un grand intérêt a été porté sur la goutte qui cause l'atomisation par son changement de phase. En effet, nous avons réussi à l'identifier dans certains cas et à la caractériser (mesure de taille et de position).

#### Granulométrie à $t = 0$ s

La première étape de la caractérisation de l'atomisation est la mesure de la granulométrie des gouttelettes d'eau dispersées à  $t = 0$  s. Cette mesure a idéalement lieu avant que la goutte d'émulsion ne soit posée sur la plaque chaude afin d'éliminer l'influence de la température sur la granulométrie de l'émulsion (Fig. 3.19).

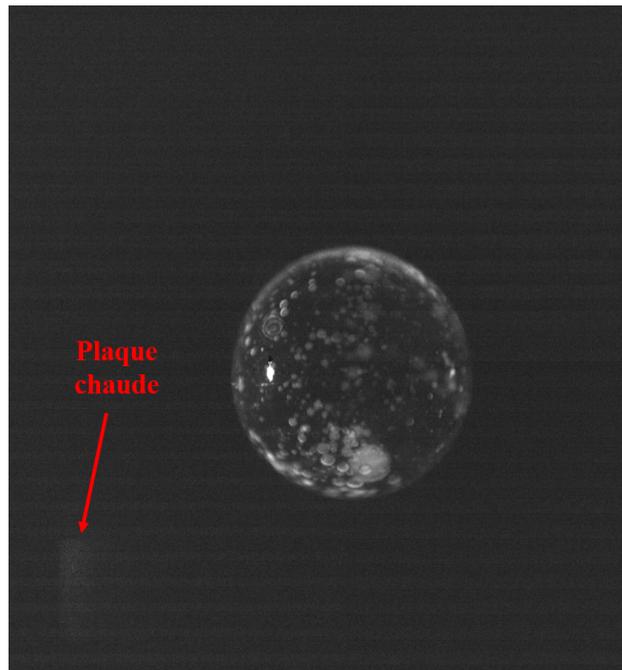


FIGURE 3.19 – Exemple d'image utilisée pour la mesure de granulométrie à  $t = 0$  s

Pour les 50 cas traités, nous avons mesuré les diamètres moyens et maximums des gouttelettes d'eau dispersées ainsi que l'écart type de ces mesures, qui nous renseignent sur la distribution de taille. Ces résultats sont présentés dans la Fig. 3.20. Comme nous pouvons le voir,

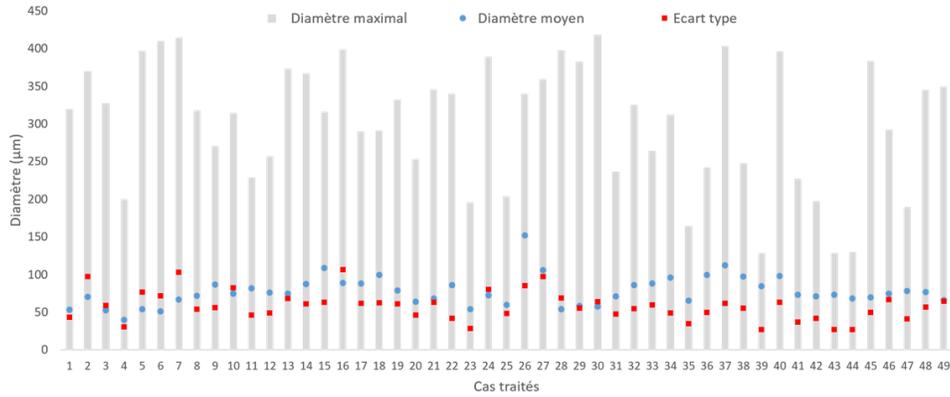


FIGURE 3.20 – Caractérisation de la granulométrie des gouttes d'émulsions à  $t = 0$  s

le diamètre moyen ainsi que l'écart type sont plus ou moins constants pour les différentes gouttes. On mesure un diamètre moyen initial de l'ordre de  $80 \mu m$ .

En ce qui concerne le plus grand diamètre de goutte d'eau mesuré, on remarque une grande disparité d'un cas à l'autre, entre  $128$  et  $408 \mu m$ . Cette différence aussi marquée pourrait être expliquée par la coalescence de certaines gouttes d'eau entre le moment où la goutte d'émulsion est extraite et le moment où elle est posée sur la plaque chaude. La coalescence de ces gouttes est permise par la faible quantité de surfactant ( $0.1 \%$ ), et ce en une durée réduite (quelques secondes). Afin de limiter cet effet, des précautions sont prises. En effet, l'émulsification est continue, c'est-à-dire que l'émulsion subit une agitation mécanique durant toute la campagne expérimentale, afin de garantir au mieux une homogénéité au niveau de la granulométrie des gouttes d'émulsions testées.

### Comportement "commun" observé

Pour la totalité des cas étudiés, nous avons observé des événements communs se produisant durant la montée en température des gouttes d'émulsion (Fig. 3.21).

- La goutte d'émulsion a tendance à se déformer sous l'influence de plusieurs paramètres : tout d'abord, la goutte d'émulsion "lève" sur la plaque chauffante et a tendance à bouger (Effet Leidenfrost [7]). La présence de vapeur au sein de la goutte engendre un gonflement de celle-ci, et enfin les puffings intermédiaires (qui consistent en l'éjection de la vapeur formée) peuvent aussi déformer la goutte. Cette tendance est propre à la goutte d'émulsion et n'est pas observable dans le cas d'une goutte de carburant pur.

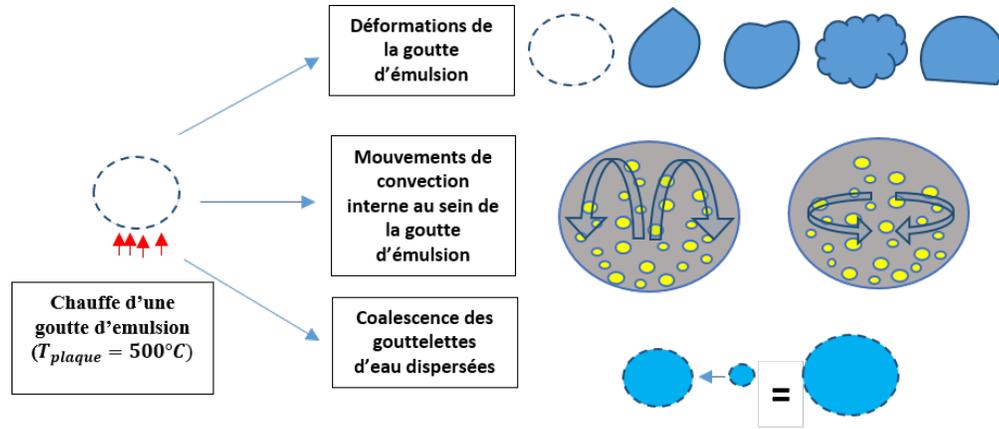


FIGURE 3.21 – Comportement similaires observés durant la chauffe des gouttes d’émulsion

- Les mouvements de convection, générés principalement par les déformations subies par la goutte d’émulsion. Rappelons aussi la sédimentation des gouttes d’eau dispersées, causé par la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue.
- La coalescence des gouttes d’eau dispersées, qui a déjà été discutée (Fig. 3.16).

Nous nous sommes aussi intéressés à l’apparition de vapeur au sein de la goutte d’émulsion. En effet, pour chacun des cas traités, nous avons relevé le temps correspondant à l’apparition de la première bulle de vapeur. Même si la méthode de visualisation par la LIF n’est pas très efficace quand il s’agit d’identifier des bulles de vapeur (le traceur fluorescent ne s’y trouvant pas), la réalisation de puffings intermédiaires et/ou de gonflement de la goutte d’émulsion peut attester de la présence de vapeur dans cette dernière. Si on fait l’hypothèse que la Fluoresceine ne modifie pas les propriétés de l’eau, la présence de vapeur atteste que la température au sein de la goutte d’émulsion est d’au moins  $100^{\circ}\text{C}$ . La Fig. 3.22 présente l’évolution du temps nécessaire pour l’apparition de vapeur en fonction de la durée totale.

Théoriquement, le temps caractéristique  $\tau_{diff}$  de diffusion de chaleur dans une gouttelette d’eau dispersée, ayant un diamètre de  $100\ \mu\text{m}$  est :

$$\tau_{diff} = \frac{D^2 \times \lambda_{eau}}{\rho_{eau} C_{p_{eau}}} \quad (3.4)$$

Avec  $\rho_{eau}=1000\ \text{kg/m}^3$ ,  $\lambda_{eau}=0.6\ \text{W/m.K}$  et  $C_{p_{eau}}=4180\ \text{J/kg.K}$ . Dans ce cas,  $\tau_{diff}$  est de l’ordre de 70 m. Une tendance linéaire peut être observée. La première bulle de vapeur apparaîtrait à environ 20 à 25% de la durée de vie totale de l’émulsion. Il serait donc possible d’associer ces deux paramètres et de pouvoir prédire la durée de vie d’une goutte d’émulsion en fonction de l’apparition de la première bulle de vapeur. Néanmoins, comme le site de nucléation est aléatoire, il se peut qu’un puffing intermédiaire ait eu lieu sans qu’on puisse le visualiser, ce qui générerait des incertitudes de mesure. Pour conclure cette partie, la Fig. 3.23 résume l’ensemble des événements se produisant pendant la montée en température d’une goutte d’émulsion W/O.

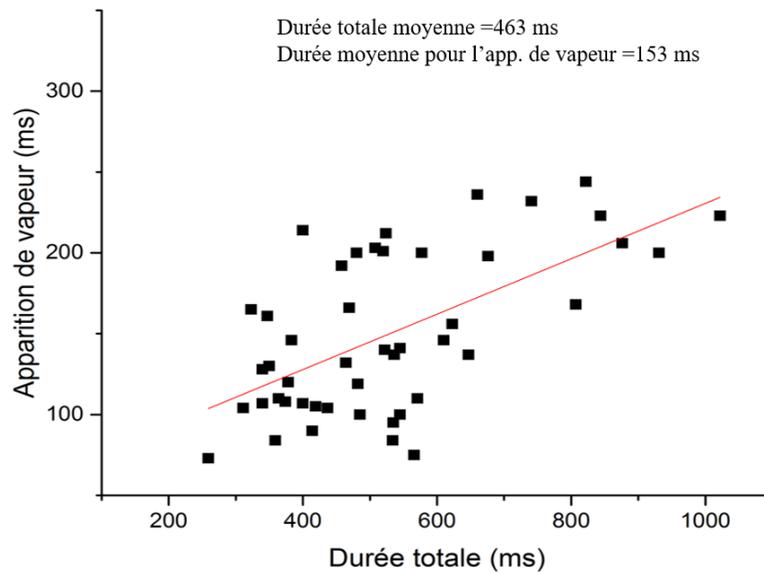


FIGURE 3.22 – Durée d’apparition de vapeur en fonction de la durée totale

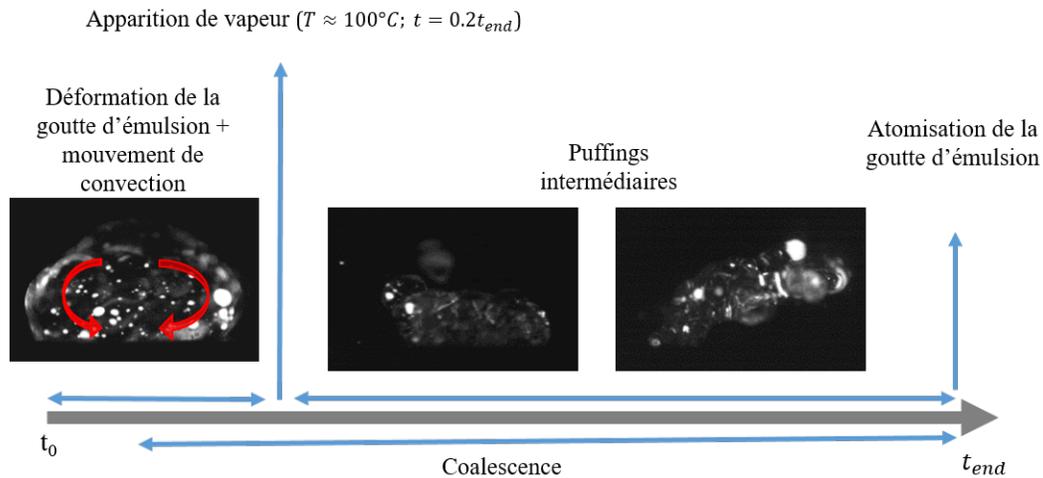


FIGURE 3.23 – Vie d’une goutte d’émulsion W/O

### Déclenchement de l’atomisation

Lors de la visualisation des différentes vidéos enregistrées, il apparaît que la partie la plus intéressante à étudier se situe quelques ms avant l’atomisation. A ce stade, tous les événements décrits dans la section précédente se sont réalisés, et on arrive à un moment crucial. Le point de départ est l’identification de la goutte, qui par son changement de phase, déclenche l’atomisation de la goutte d’émulsion, qu’on appellera par la suite la goutte "trigger" ou "trigger drop" (Fig. 3.24).

Nous avons pu identifier cette goutte dans 60% des cas : 28 micro-explosions et 2 puffings.

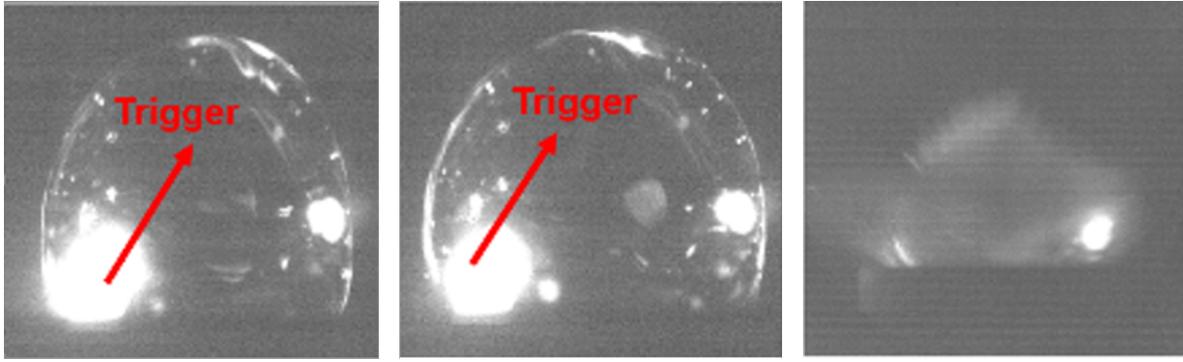


FIGURE 3.24 – Identification de la trigger drop

Pour les cas de puffings, la goutte trigger est plus difficile à identifier à cause de la présence de vapeur. Après l'identification de la trigger drop, nous avons mesuré sa taille et les coordonnées de son centre ainsi que la taille de la goutte d'émulsion. Le but ici est de pouvoir identifier une taille critique pour laquelle la micro-explosion serait favorisée. Nous allons donc calculé le ratio de taille  $R_t$  (Eq. 3.5), entre le diamètre de la trigger drop et celui de la goutte d'émulsion pour chacun des cas. Il est préférable de normaliser la taille de la trigger drop par celle de l'émulsion, car le diamètre de la goutte d'émulsion a tendance à changer d'un cas à l'autre.

$$R_t = \frac{\text{Diamètre trigger drop}}{\text{Diamètre goutte émulsion}} \quad (3.5)$$

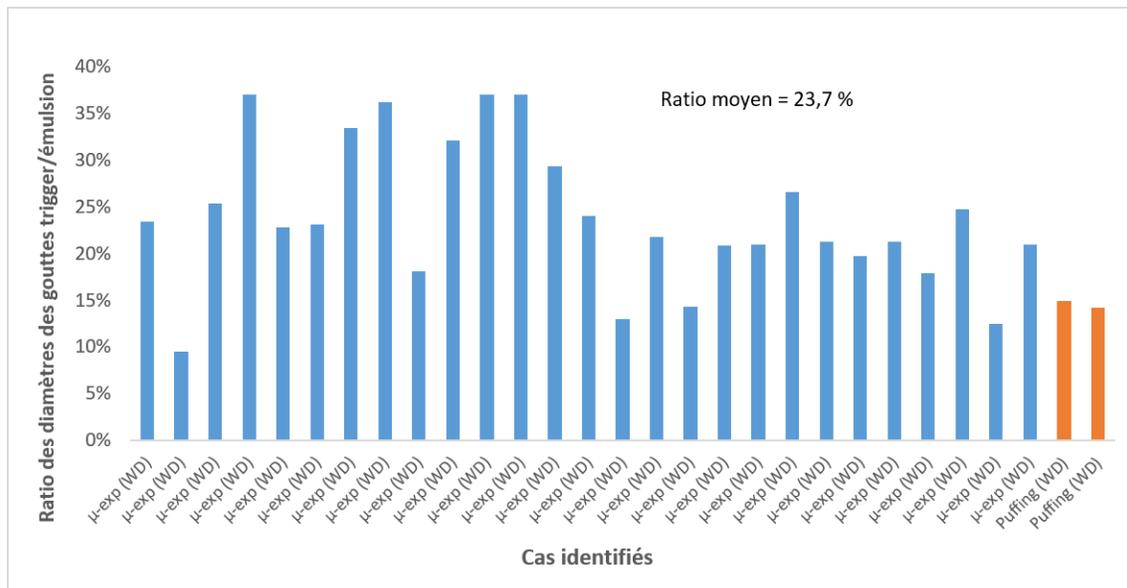


FIGURE 3.25 – Distribution de ratio  $R_t$

La Figure.3.25 représente la distribution du ratio  $R_t$  pour les cas traités. Nous pouvons remarquer que les résultats sont assez hétérogènes. Concernant les micro-explosions (couleur bleue), les résultats sont assez dispersés ( $R_t=[10-58]\%$ ) avec un ratio moyen de 26.7%. Ce qui

revient à dire, qu'en moyenne, le diamètre de la trigger drop devrait être au maximum quatre fois plus petit que celui de la goutte d'émulsion. De plus, la micro-explosion #2 a lieu avec un ratio  $R_t=10\%$  alors que le puffing # 1 présente un ratio  $R_t=15\%$ . Ces résultats montrent que la taille est un critère indispensable mais insuffisant pour déterminer la réalisation du puffing ou de la micro-explosion. Il se peut donc qu'un autre paramètre ait une influence non négligeable sur la réalisation de la micro-explosion.

En effet, Mura et al. [7] ont montré que les gouttes d'eau dispersées pouvaient être en état métastable ( $T = [170 - 180]^\circ\text{C}$ ). La température d'atomisation est un bon indicateur de l'énergie de changement de phase délivrée par la goutte d'eau dispersée ( $mc_p(T_{ato} - T_{ini})$ ). Ce paramètre sera traité ultérieurement dans ce manuscrit.

Le deuxième paramètre étudié est la position de la goutte trigger au moment de l'atomisation. D'après Tarlet et al. [3], le changement de phase des gouttes d'eau se situant proche de la surface de la goutte d'émulsion entraîne généralement une éjection de vapeur sans pour autant désintégrer la phase continue. Pour les gouttes se situant plus au centre de la goutte, le changement de phase d'une goutte pourrait induire le changement de phase d'une autre goutte voisine, entraînant une nucléation qui peut mener à la désintégration complète de la goutte d'émulsion.

Comme il a été précisé, les coordonnées du centre de la goutte trigger ont été mesurées, et sont normalisées par rapport à la goutte d'émulsion. La Fig. 3.26 représente une goutte d'émulsion "modèle" à laquelle ont été rajoutées les trigger drop des différents cas étudiés.

La plupart des gouttes trigger se situent dans la partie basse de la goutte d'émulsion, ce qui est en accord avec les effets de la sédimentation, favorisée par la différence de densité entre l'eau et l'huile ainsi que la coalescence (augmentation de volume = augmentation de masse). Néanmoins, deux des plus petites gouttes ( $R_{t1} = 12\%$  et  $R_{t2} = 13\%$ ) sont situées sur la partie haute de la goutte d'émulsion au moment de l'atomisation. Ceci peut être expliqué par les mouvements de convection internes qui contrebalancent les effets de la gravité. En accord avec les résultats de Tarlet et al. [3], pour les cas de puffings, les gouttes trigger se situent au voisinage de la surface de la goutte d'émulsion. Il semble donc qu'il n'y ait pas de position privilégiée pour la goutte trigger. Cette information ne suffit pas à expliquer la réalisation ou non de la micro-explosion.

### 3.4 Conclusion

L'objectif de cette étude est la caractérisation quantitative du phénomène de micro-explosion et des événements se produisant pendant la montée en température d'une goutte d'émulsion W/O. Considérant les faibles échelles d'espace et de temps, les techniques non intrusives sont retenues. Les diamètres des gouttelettes d'eau dispersées sont mesurés à l'aide d'une technique expérimentale basée sur la Fluorescence Induite par Laser. Cette mesure s'appuie sur une acquisition d'images à haute fréquence. Ces images sont par la suite traitées afin d'en améliorer la qualité ainsi que l'extraction de données.

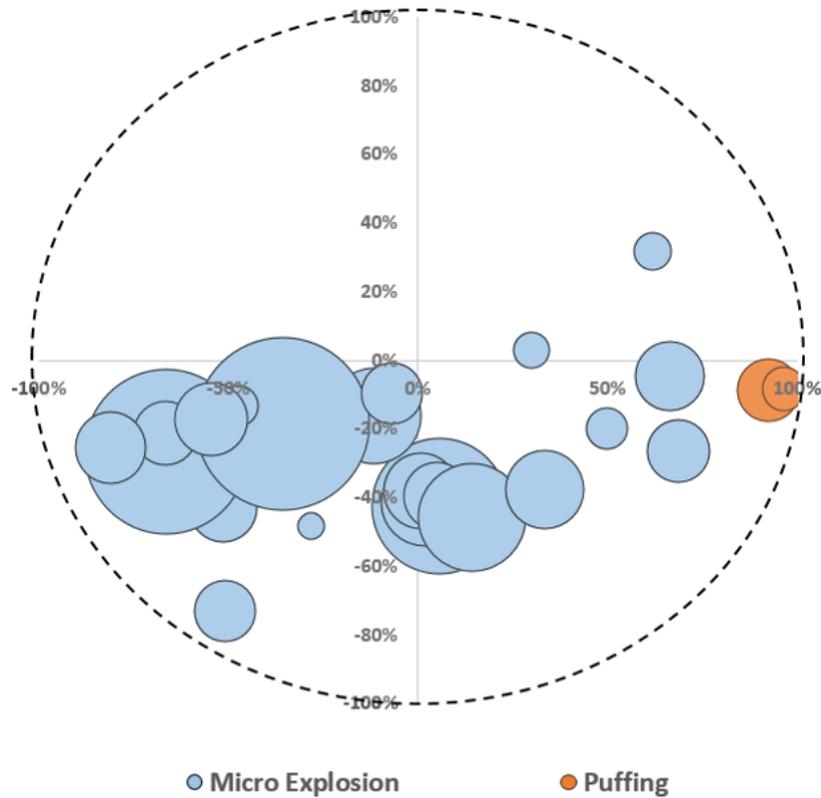


FIGURE 3.26 – Position des différentes trigger drops

Cette procédure est par la suite appliquée à un grand nombre de gouttes d'émulsion W/O afin d'identifier des critères physiques permettant de distinguer une atomisation partielle d'une atomisation optimale. Dans notre cas, les paramètres de taille et de position ont été traités, mais n'ont pas été concluants quant à l'identification d'un critère quantitatif.

La température semble être le paramètre manquant à caractériser, surtout que les gouttes d'eau dispersées semblent pouvoir atteindre des niveaux métastables. Le chapitre suivant traitera donc de la mesure de température des gouttes d'eau grâce à une technique se basant aussi sur la LIF, mais principalement sur l'évolution du signal fluorescent avec la température.

# Chapitre 4

## Mesure de la température de gouttes d'eau dispersées et application à l'étude de la micro-explosion

### 4.1 Introduction

L'étude présentée dans le chapitre précédent avait pour but de montrer la relation entre les propriétés de la trigger drop (goutte d'eau déclenchant l'atomisation par son changement de phase) et la qualité de l'atomisation. Les résultats ont montré que la taille et la position de la trigger drop sont des paramètres insuffisants à eux seuls pour déterminer la qualité de l'atomisation ou son occurrence. Pour cette raison, il semble indispensable de s'intéresser à la température de la trigger drop, qui est un indicateur de son niveau d'énergie (Eq. 4.1).

$$\Delta H = mc_p(T - T_{ref}) \quad (4.1)$$

où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie,  $m$  la masse de la goutte d'eau,  $T$  sa température,  $T_{ref}$  la température de référence,  $c_p$  la capacité calorifique de l'eau. La mesure de température peut être réalisée selon différentes méthodes. Néanmoins, celle-ci ne doit pas être intrusive car elle risque de générer une nucléation anticipée et donc de biaiser les résultats. L'idée est d'améliorer le montage expérimental utilisé qui, rappelons-le, se base sur la Fluorescence Induite par Laser (LIF) afin de pouvoir mesurer la température des gouttes d'eau dispersées. En effet, le signal émis par fluorescence dépend de la température du liquide dans lequel le traceur fluorescent est dissous, si la concentration de celui-ci est constante [38, 209]. La relation entre la température  $T$  et l'intensité de fluorescence  $I_f$  est décrite par l'équation suivante (Eq. 4.2) :

$$I_{f\lambda}(T) = K_{opt,\lambda} K_{spect,\lambda} C_t I_0 v_{meas} e^{\frac{s_\lambda}{T}} \quad (4.2)$$

$K_{opt,\lambda}$  et  $K_{spect,\lambda}$  étant des constantes optiques et spectroscopiques dépendant des conditions expérimentales,  $C_t$  la concentration du traceur,  $s_\lambda$  la sensibilité à la température et  $v_{meas}$  le volume de mesure ou de collection.

Ce chapitre sera consacré à la mise en place de la méthode de mesure de température par LIF ainsi qu'à sa calibration. Une fois validée, cette méthode sera par la suite appliquée à

des émulsions W/O afin de mesurer la température des gouttelettes d'eau dispersées et de quantifier la relation entre les propriétés de la trigger drop (taille, position et température) et la qualité de l'atomisation (micro-explosion ou puffing).

## 4.2 Principe de la mesure

### 4.2.1 LIF 1 Couleur

La mesure de température par LIF se base principalement sur l'Eq. 4.2 [22, 187]. Des mesures de calibration peuvent être réalisées afin de quantifier les constantes  $K_{opt,\lambda}$ ,  $K_{spect,\lambda}$ ,  $C_t$ ... L'inconvénient de cette technique de mesure est la nécessité de garder ces paramètres constants durant l'expérience et d'un cas à l'autre. Il est aussi intéressant de rappeler que le signal de fluorescence est intégré sur une bande spectrale plutôt large  $[\lambda - \Delta\lambda; \lambda + \Delta\lambda]$  puisque non monochromatique, l'Eq. 4.2 devient :

$$I_{f\lambda}(T) = \int_{\lambda-\Delta\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} K_{opt,\lambda} K_{spect,\lambda} C_t I_0 v_{meas} e^{\frac{s\lambda}{T}} d\lambda = K_{opt,\lambda} K_{spect,\lambda} C_t I_0 v_{meas} e^{A/T^2+B/T} \quad (4.3)$$

Dans le cas d'une seule bande spectrale de détection, et en mesurant l'intensité de fluorescence à une température de référence  $T_0$ , l'expression suivante permet d'accéder à la température :

$$\ln\left(\frac{I_f}{I_{f0}}\right) = B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + A\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad (4.4)$$

Les coefficients A et B pouvant être quantifiés par des expériences d'étalonnage ou de calibration. Or, pour des environnements à haute température (effet Leidenfrost, par exemple), la concentration du traceur  $C_t$  a tendance à augmenter en fonction du temps. En effet, la quantité de traceur dissoute reste la même pour un volume de liquide qui diminue à cause des effets d'évaporation induits par la température. De plus, il est difficile de quantifier le volume de mesure  $v_{meas}$  dans le cas de systèmes diphasiques (comme les émulsions), où des événements de coalescence, fragmentation et évaporation sont observés. L'autre paramètre qui doit absolument rester constant est l'intensité du plan laser incident. Si l'objet à caractériser est en mouvement, il est difficile de pouvoir assurer qu'il soit illuminé de la même manière tout au long de l'expérience.

### 4.2.2 LIF 2 Couleurs

En 2001, Lavieille et al. [22, 186] ont amélioré la mesure de température par LIF, en introduisant la LIF 2 Couleurs (LIF2C), qui se base sur la mesure de l'intensité de fluorescence sur deux longueurs d'onde (ou bandes spectrales) différentes. Cette technique a été utilisé pour la mesure de température d'un jet de gouttes d'éthanol monodisperses [22], de gouttes d'éthanol en évaporation [210] et en combustion [211].

En effet, en considérant deux longueurs d'ondes différentes, nous obtenons les deux équations suivantes. (Eq. 4.5,4.6) :

$$I_{f\lambda_1} = K_{opt,\lambda_1} K_{spect,\lambda} C_t I_0 V_{meas} e^{A_1/T^2+B_1/T} \quad (4.5)$$

$$I_{f\lambda_2} = K_{opt,\lambda_2} K_{spect,\lambda} C_t I_0 V_{meas} e^{A_2/T^2 + B_2/T} \quad (4.6)$$

Le ratio de fluorescence  $R_f$ , défini comme le ratio des intensités  $I_{f\lambda_1}$  et  $I_{f\lambda_2}$  s'exprime donc selon l'équation suivante (Eq. 4.7, 4.8, 4.9) :

$$R_f = \frac{K_{opt,\lambda_1}}{K_{opt,\lambda_2}} e^{(A_1 - A_2)/T^2 + (B_1 - B_2)/T} = K e^{\alpha/T^2 + \beta/T} \quad (4.7)$$

$$\alpha = A_1 - A_2 \quad (4.8)$$

$$\beta = B_1 - B_2 \quad (4.9)$$

En considérant le ratio de fluorescence  $R_f$ , nous pouvons nous affranchir de la quantification des différents paramètres comme  $C_t$ ,  $V_{meas}$ ,  $I_0$  et  $K_{spect,\lambda}$ . Ce dernier paramètre dépend des propriétés du traceur, contrairement à  $K_{opt,\lambda_i}$  qui dépend du chemin optique parcouru.  $\alpha$  et  $\beta$ , représentant la différence entre les coefficients liés à la sensibilité de la température des deux bandes spectrales  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , peuvent être déterminés par étalonnage.

Il peut être intéressant de rappeler qu'une troisième technique, la LIF 3 Couleurs a été développée. Il apparaît que le ratio de fluorescence  $R_f$  (celui de la LIF2C) pouvait dépendre du diamètre de la goutte caractérisée, et ce pour des raisons qui ne sont pas claires (probablement en rapport avec des effets de résonance). On utilise donc une troisième longueur d'onde de détection pour annuler la dépendance des ratios de fluorescence à la taille des gouttes concernées. Nous avons abordé ce sujet dans le Chapitre 1.

## 4.3 Dispositif et protocole expérimentaux

Dans cette section, nous nous intéresserons principalement à la méthode de calibration de la LIF 2 Couleurs, appliquée aux gouttes d'eau (dans lesquelles le traceur est préalablement dissous) plongées dans une phase d'huile. Cette configuration est selon nous, la plus représentative des cas d'émulsions W/O tout en restant facile à mettre en place. Ce dispositif nous permet de mesurer l'évolution de  $R_f$  en fonction de la température sur une gamme  $[T_{amb} - 100^\circ C]$ , car à pression atmosphérique. Or, dans le cas de l'atomisation des gouttes d'émulsion, il est possible que certaines gouttelettes d'eau atteignent des états métastables. Pour cette configuration, les températures supérieures à  $100^\circ C$  sont évaluées par extrapolation de la fonction  $T = f(R_f)$ .

### 4.3.1 Dispositif expérimental

La Fig. 4.1 présente le dispositif expérimental utilisé pour la calibration du ratio de fluorescence  $R_f$  en fonction de la température.

Comme nous pouvons le constater, le banc expérimental est composé de plusieurs éléments.

- Le système d'acquisition, représenté ici par la caméra rapide Photron V4 Fastcam qui a déjà été présentée lors du chapitre précédent. La fréquence d'acquisition est toujours de 5000 images par seconde, avec un temps d'exposition de 0,125 ms.

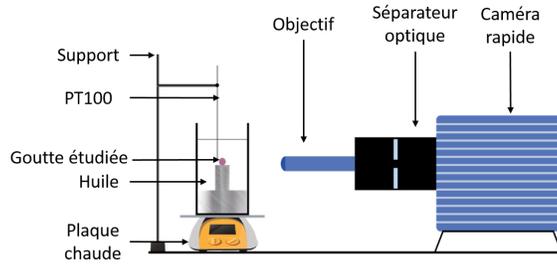


FIGURE 4.1 – Schéma du dispositif expérimental utilisé

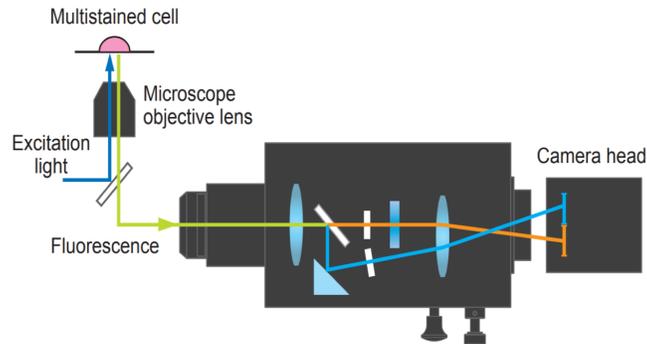


FIGURE 4.2 – Séparateur optique (ici le système Gemini d'Hamamatsu)

- Un système de séparation optique, qui représente la clé de voute du dispositif expérimental. La Fig. 4.2 présente le chemin optique du faisceau incident (dans notre cas il s'agit de la lumière émise par fluorescence) jusqu'au capteur de la caméra. Nous pouvons souligner qu'il s'agit d'un processus en trois étapes : tout d'abord, le faisceau incident pénètre le système et est divisé en deux faisceaux grâce à un miroir beam splitter. Ensuite, les deux faisceaux passent au travers de deux filtres passe bande à des longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , préalablement choisies. Il est nécessaire de contrôler l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde afin qu'elle soit identique pour  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Finalement, les deux faisceaux sont focalisés à l'aide d'une lentille vers le capteur de la caméra. Nous pouvons donc observer le même événement à deux longueurs différentes en utilisant la même caméra, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 4.3.

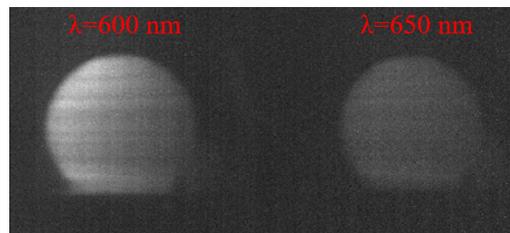


FIGURE 4.3 – Une goutte d'eau/rhodamine B, de diamètre 1.4 mm, observée sous deux longueurs d'ondes (600 et 650  $\pm$ 5nm)

- Il est clair que l'utilisation de ce type de dispositif implique la division de la résolution du capteur par deux. Mais il s'agit d'un compromis nécessaire, qui évite l'emploi d'un deuxième système d'acquisition, ayant peut être une sensibilité légèrement différente.
- La cuvette est en quartz, de section carrée  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  et de hauteur 45 mm. Le quartz a été choisi pour deux raisons : tout d'abord, la transmittance est optimale ( $> 95\%$ ) dans le domaine du visible, et puis il s'agit d'un matériau qui a une bonne tenue en température. La cuvette est préalablement remplie de la phase huileuse. Ici, nous utiliserons l'huile de silicone KF96, très visqueuse afin de limiter les mouvements de la goutte d'eau et surtout transparente, ce qui améliore la qualité des images.
  - Le support en aluminium, sur lequel sera posée la goutte d'eau dans laquelle est dissous un traceur fluorescent.
  - La plaque chauffante VMS C4 est thermiquement régulée grâce à une sonde PT100, plongée dans le bain d'huile, au plus proche de la goutte d'eau.
  - Le laser (qui ne figure pas dans la Fig. 4.1), a été présenté dans le chapitre précédent. Le faisceau monochromatique ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) est transformé en plan laser et illumine la goutte d'eau plongée dans l'huile.

L'intensité émise par fluorescence est mesurée pour chaque longueur d'onde, ce qui permet de calculer le ratio de fluorescence en fonction de la température. Il est important de noter que la régulation en température n'est pas parfaite. Pour chaque température de consigne, nous avons attendu suffisamment longtemps pour la température soit bien uniforme dans le système (état stationnaire). Ce point sera approfondi plus tard.

### 4.3.2 Traitement des données brutes

Les images brutes obtenues grâce au système d'acquisition sont traitées à l'aide de l'outil "Image Processing Toolbox" de Matlab, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 4.4 (Voir Annexe D). Ce processus se fait en 3 étapes : tout d'abord, l'extraction des deux images, de taille ( $m \times n$ ) identique, représentant la même goutte d'eau à deux longueurs différentes. Il s'agit ensuite d'effectuer des opérations de translation et/ou de rotation d'une image par rapport à l'autre pour pouvoir les superposer très précisément en maximisant la fonction définie dans l'Eq. 4.10. L'image résultante représente la distribution de ratio des intensités de chaque pixels  $intensite_{\lambda}(i, j)$  (Eq. 4.11) :

$$F(i, j) = \sum_{i, j} (intensite_{\lambda_1}(i, j)^2 + intensite_{\lambda_2}(i, j)^2) \quad (4.10)$$

$$ratio(i, j) = \frac{intensite_{\lambda_1}(i, j)}{intensite_{\lambda_2}(i, j)} \quad (4.11)$$

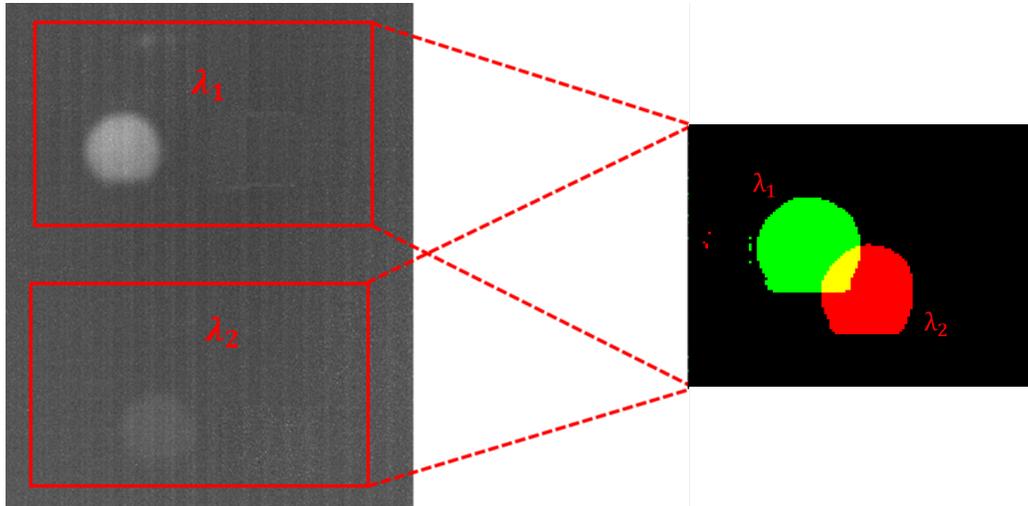


FIGURE 4.4 – Étapes d'extraction des données des images brutes

### 4.3.3 Configurations étudiées

La méthode expérimentale décrite dans la section précédente est appliquée à plusieurs configurations différentes. En effet, l'objectif de cette méthode est double. Tout d'abord, il faut que l'intensité de la lumière émise par fluorescence soit suffisamment grande pour qu'elle soit détectable par le capteur, mais il faut absolument éviter la saturation du capteur car il sera impossible de détecter la variation d'intensité en fonction de la température en cas de saturation. Il est donc indispensable de pouvoir contrôler la valeur de certains paramètres comme la concentration ainsi que la nature du traceur fluorescent et l'intensité du faisceau laser incident.

Le premier choix à faire est celui du type de traceur. Les critères imposés sont les suivants.

- Le traceur doit être soluble dans l'eau mais pas dans l'huile. Ceci est un critère indispensable pour créer le contraste nécessaire à la visualisation et pouvoir différencier les gouttes d'eau dispersées de la phase continue.
- Le traceur doit être "excitable" par un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm.
- L'intensité émise par fluorescence doit bien évidemment être sensible à la température entre 20 et 150°C, mais aussi en accord avec la sensibilité du capteur de la caméra.

Les traceurs respectant l'ensemble des critères imposés sont la Fluorescéine et la Rhodamine B. Le Tab. 4.1 regroupe les différents paramètres étudiés :

	<b>Fluorescéine</b>	<b>Rhodamine B</b>
$\lambda$ (nm)	550 & 600	600 & 650
$C_t$ (mg/L)	250 & 300	25, 50 & 100
$I_0$ (W)	5,5 & 7,5	

Tableau 4.1 – Différentes configurations étudiées

### 4.3.4 Résultats préliminaires

#### Choix du traceur

L'évolution des ratios de fluorescence  $R_f$  de la Rhodamine B et de la Fluorescéine en fonction de la température sont illustrés dans la Fig. 4.5. Deux cas sont étudiés à deux reprises chacun, correspondant à deux gouttes d'eau ayant la même concentration (100 mg/L pour la Rhodamine B et 350 mg/L pour la Fluorescéine) et toutes les deux excitées avec un faisceau incident de puissance 5.5 W.

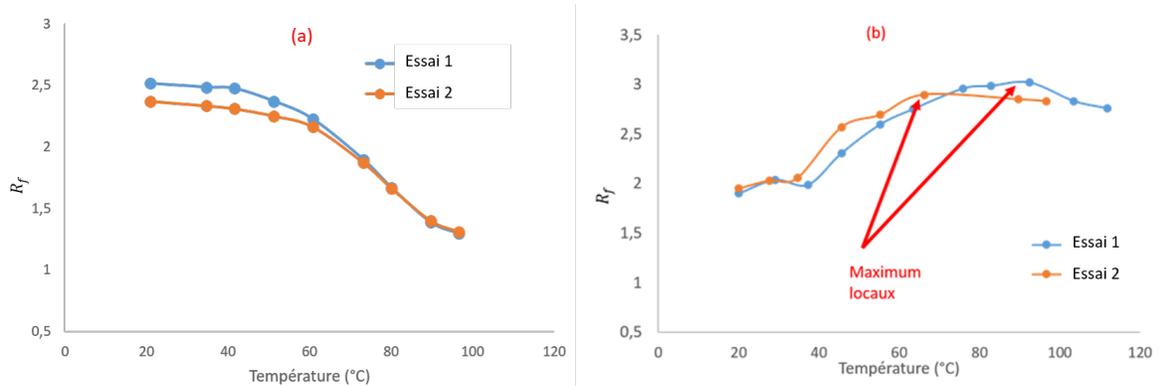


FIGURE 4.5 – Évolution du ratio  $R_f$  pour la Rhodamine B (a) et la Fluorescéine (b)

Comme nous pouvons le voir, dans le cas de la Rhodamine B,  $R_f$  diminue en fonction de la température. Le ratio mesuré varie dans une gamme de 1 à 3. La tendance est tout autre au niveau de la Fluorescéine. En effet, l'évolution est généralement ascendante pour une gamme de ratio entre 2 et 3. L'allure ascendante de la Fluorescéine représente un avantage, car cela signifie que le signal de fluorescence augmente avec la température. Ceci améliore grandement la visibilité et qualité des images.

Néanmoins, en étudiant plus les cas de la Fluorescéine, l'allure ne semble pas monotone. En effet, on peut remarquer l'existence de maximums locaux (Fig. 4.5.b). Cet élément est rédhibitoire pour le choix du traceur, car cela implique une non-bijection de la fonction  $R_f = f(T)$ . Pour cette raison, le reste des manipulations expérimentales sera réalisé avec de la Rhodamine B.

#### Validation des hypothèses initiales

Plusieurs configurations ont été testées, avec la procédure expérimentale développée dans la section 4.3.3. En effet, l'influence de la concentration du traceur et de l'intensité lumineuse incidente a été étudiée (Voir Fig. 4.6). Comme nous pouvons le constater, les courbes sont plus ou moins superposées, malgré une certaine dispersion pour les températures les plus faibles (20-50°C). D'un point de vue global, nous pouvons affirmer que le ratio de fluorescence  $R_f$  ne dépend ni de la concentration du traceur, ni de l'intensité lumineuse incidente pour une température supérieure à 50°C. Ceci valide les hypothèses formulées dans la section 4.2.2.

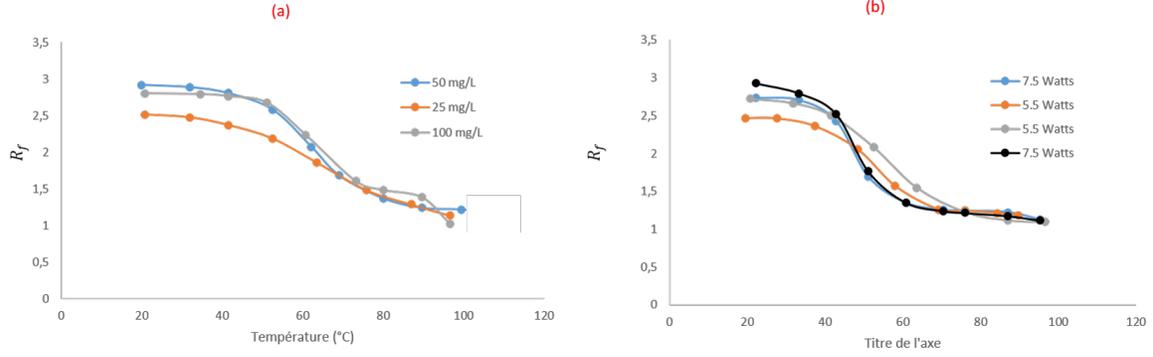


FIGURE 4.6 – Influence de la concentration de la Rhodamine B (a) et la puissance laser incidente (b)

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Calibration de la température

#### Équations

Nous avons précédemment démontré que le ratio de fluorescence pouvait s'exprimer selon la formule suivante (Eq. 4.12) :

$$R_f = K e^{\alpha/T^2 + \beta/T} \quad (4.12)$$

Considérons maintenant le ratio de fluorescence  $R_{f0}$  à la température de référence  $T_0$ . Dans notre cas,  $T_0$  est la température ambiante dans notre laboratoire. Nous obtenons donc :

$$\ln\left(\frac{R_f}{R_{f0}}\right) = \alpha\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) + \beta\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (4.13)$$

A l'aide du changement de variable adéquat (Eq. 4.14, 4.15), l'équation précédente peut s'écrire sous une forme polynomiale de second ordre (Eq. 4.16), plus facile à modéliser.

$$Y = \ln\left(\frac{R_f}{R_{f0}}\right) \quad (4.14)$$

$$X = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (4.15)$$

$$Y = \alpha X^2 + \left(\beta - \frac{2\alpha}{T_0}\right)X \quad (4.16)$$

#### Exemple de dépouillement

Considérons une goutte d'eau dans laquelle est disséminée de la Rhodamine B avec une concentration de 100 mg/L. On applique le processus expérimental présenté précédemment (section 3.1) afin de quantifier l'évolution du ratio de fluorescence en fonction de la température. Les longueurs d'ondes sélectionnées sont 650 et 600 nm et la température de référence  $T_0$  est fixée à 20°C. La Fig. 4.7 présente l'évolution de  $R_f$  en fonction de la température.

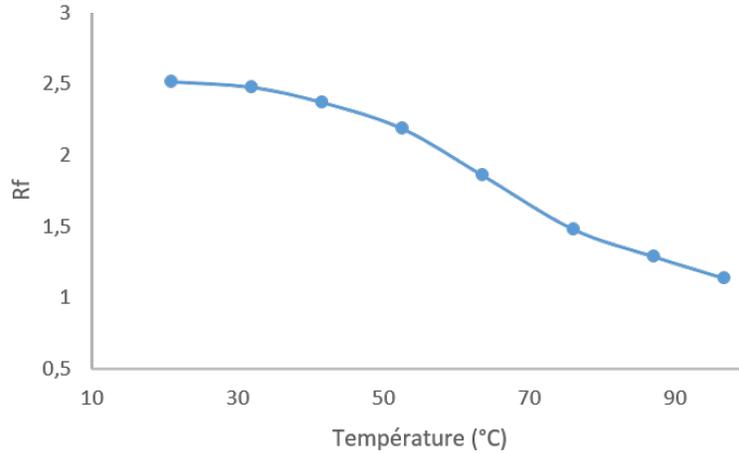


FIGURE 4.7 – Évolution du ratio de fluorescence en fonction de la température

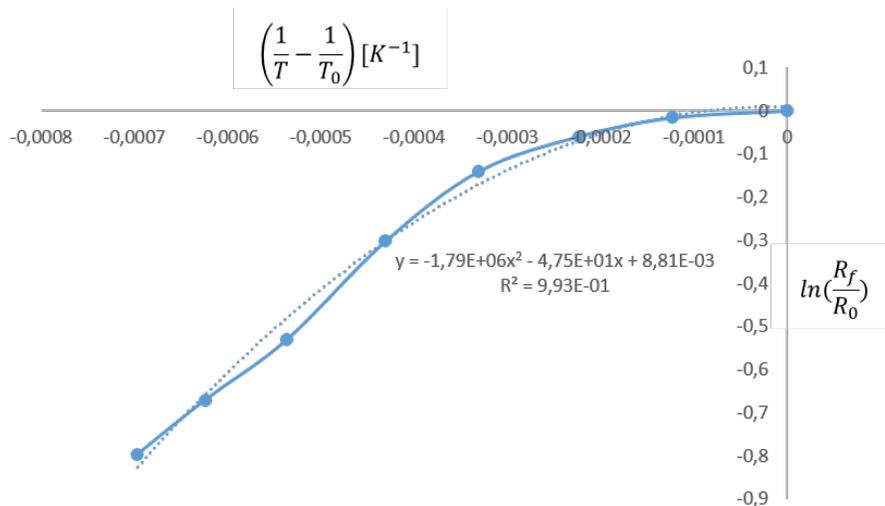


FIGURE 4.8 – Estimation des coefficients

Après l'application des changements de variable, nous pouvons quantifier l'évolution de  $Y$  (Eq. 4.14) en fonction de  $X$  (Eq. 4.15) (Voir Fig. 4.8).

Dans le cas présent, nous pouvons voir que la modélisation en utilisant une approximation polynomiale du second ordre est satisfaisante, avec un coefficient de détermination  $R^2 > 0.99$  (Fig. 4.8). A partir des coefficients issus de cette approximation, il est possible de quantifier les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $K$ . Pour ce cas,  $\alpha = -1.79 \times 10^6$ ,  $\beta = 1.21 \times 10^4$  et  $K = 3.03 \times 10^{-9}$ .

La procédure de calibration présentée en 4.3.1 est appliquée à plusieurs gouttes d'eau/-Rhodamine B, dans les mêmes configurations. Nous avons retenu 6 cas, avec pour critère un coefficient de détermination  $R^2 > 0.97$ . Le Tab. 4.2 répertorie les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  pour l'ensemble des cas traités. On calcule par la suite la moyenne de ces coefficients  $\alpha_{moy}$  et  $\beta_{moy}$  utilisés pour la modélisation du cas théorique.

Cas	1	2	3	4	5	6	Cas moyen
$\alpha$	$-2.0 \times 10^6$	$-2.7 \times 10^6$	$-2.1 \times 10^6$	$-1.8 \times 10^6$	$-1.6 \times 10^6$	$-9.5 \times 10^5$	$-1.7 \times 10^6$
$\beta$	$1.3 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$1.0 \times 10^4$	$7.3 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$

Tableau 4.2 – Coefficients issus des résultats des mesures d'étalonnage

Les Fig. 4.9 et 4.10 représentent respectivement l'évolution de  $R_f$  ainsi que celle de  $\frac{R_f}{R_{f0}}$  pour chacun des 6 cas étudiés. Nous avons aussi inclus la courbe théorique dont les coefficients sont issus de la calibration des résultats expérimentaux (traits et marqueurs plus grands). Cette fonction représente le modèle théorique que nous allons adopter. Ils se basent sur la moyenne des coefficients calculés par calibration entre 20 et 100°C. Pour des températures plus hautes, elles sont estimées par extrapolation de cette fonction.

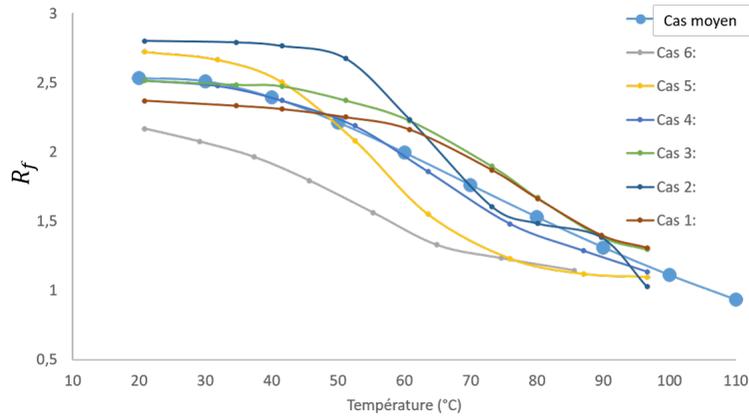


FIGURE 4.9 – Évolution de  $R_f$  en fonction de la température pour les cas expérimentaux et théorique

L'étape suivante consiste à exprimer la température en fonction de  $R_f$  (Eq. 4.17) en calculant la fonction inverse de l'Eq. 4.12.

$$T(R_f) = \frac{2\alpha}{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 4\alpha \ln\left(\frac{R_f}{K_{opt}}\right)}} \quad (4.17)$$

L'Eq. 4.17 implique une certaine condition. En effet, le terme  $\beta^2 + 4\alpha \ln\left(\frac{R_f}{K_{opt}}\right)$  doit absolument être positif, car une température "complexe" n'aurait ici aucun sens physique. Ceci implique que  $R_f$  ne doit pas dépasser une valeur seuil  $R_{f,seuil}$  telle que :

$$R_{f,seuil} = K_{opt} e^{\frac{-\beta^2}{4\alpha}} \quad (4.18)$$

Afin d'estimer la précision de notre méthode, nous avons calculé la différence de température  $\Delta T_i$  entre le cas théorique moyen  $T_{theo.}$  et chacun des 6 cas présentés dans le Tab. 4.2 (Eq.

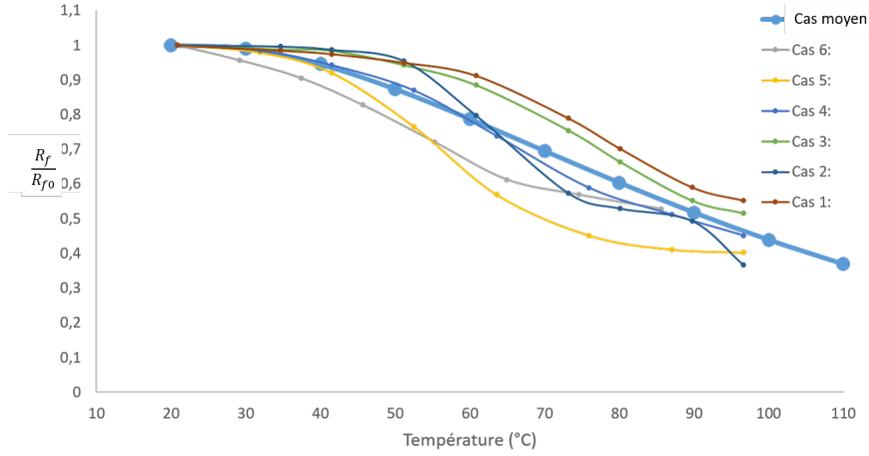


FIGURE 4.10 – Évolution de  $\frac{R_f}{R_{f0}}$  en fonction de la température pour les cas expérimentaux et théorique

4.19 et Fig. 4.11).

$$\Delta T_i = |T_{theo.} - T_i| \quad (4.19)$$

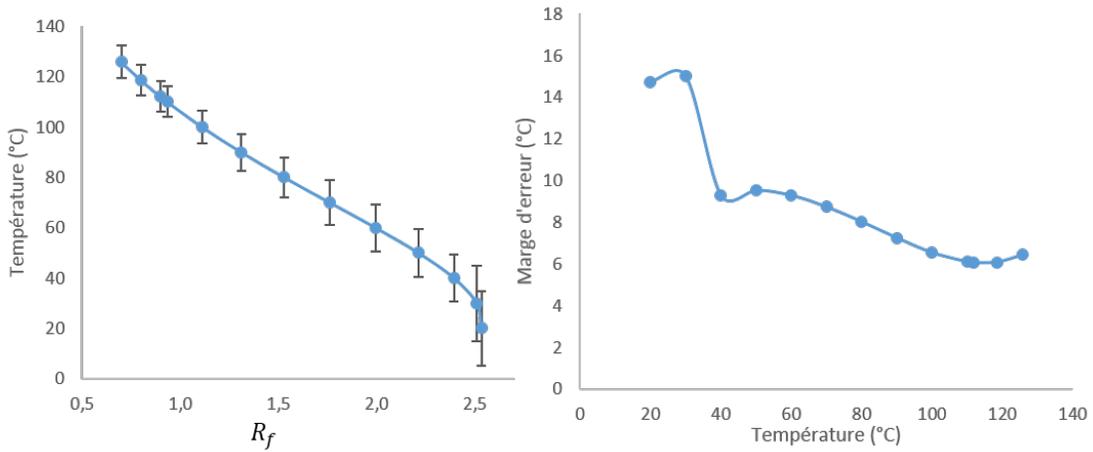


FIGURE 4.11 – Marge d'erreur de la mesure de température, avec un intervalle de confiance de 90%

Cette différence de température est évaluée sur la gamme de  $R_f$  qui nous intéresse (entre 0.5 et  $R_{f,seuil}$ ). Il apparaît que la marge d'erreur, pour un intervalle de confiance de 90%, est en moyenne de  $7^\circ\text{C}$  pour des températures supérieures à  $50^\circ\text{C}$ . La marge d'erreur est de l'ordre de  $10\text{-}15^\circ\text{C}$  pour des températures plus faibles, ce qui peut être expliqué par la dispersion des ratios  $R_f$  dans cette gamme de température.

Les expériences de calibration ayant été réalisées en pression atmosphérique, la gamme de température étudiée est  $[T_{amb} - 100]^\circ\text{C}$ . Néanmoins, dans le cas d'émulsions W/O, la tempé-

rature des gouttelettes d'eau dispersées peut dépasser la température de saturation de l'eau. Dans cette configuration (état métastable), les températures sont calculées par extrapolation de la fonction  $T = f(R_f)$ . Nous avons fait le choix de faire cette hypothèse, car nous n'avons pas eu le temps de calibrer le ratio de fluorescence pour des températures  $> 100^\circ\text{C}$  à l'aide d'une cuve pressurisée. L'idée est d'augmenter la pression ambiante pour augmenter les points d'ébullition des fluides, et ainsi atteindre des températures métastables (pour  $P_{atm}$ ) tout en restant en phase liquide (Voir Annexe C).

### Correction de la mesure de température

La volonté de mettre en place une technique de mesure non intrusive peut générer quelques erreurs. En effet, si on observe plus attentivement la Fig. 4.12, on peut remarquer que la température mesurée par la sonde PT100 ne correspond pas exactement à la température de la goutte d'eau, mais plutôt à celle de l'huile entourant la goutte. Nous avons initialement fait l'hypothèse que ces deux températures sont identiques (température mesurée par la PT100 et celle de la goutte) compte tenu de la stationnarité des mesures. Afin de valider cette hypothèse, nous réalisons une expérience annexe, dans les mêmes configurations que celles précédemment décrites, mais avec une petite différence. En effet, nous fixons un thermocouple de type K (diamètre de  $80\ \mu\text{m}$ ) à la sonde PT100, celui-ci étant plongé au sein de la goutte d'eau (Voir Fig. 4.12).

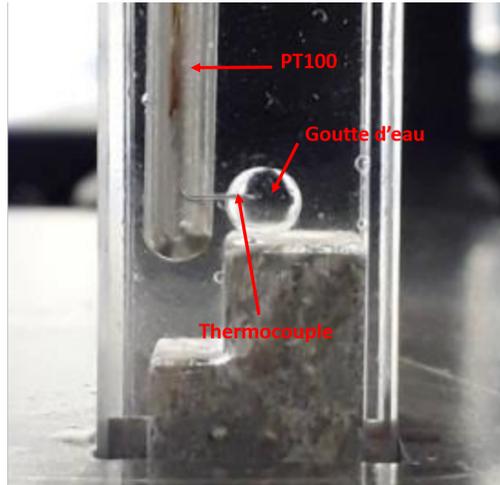


FIGURE 4.12 – Photographie représentant la configuration avec le thermocouple plongé dans la goutte d'eau

Pour chacune des températures de consigne, nous mesurons la différence  $\Delta T$  entre la température mesurée par la PT100 et par le thermocouple. Une durée de 20 à 30 minutes est accordée entre chaque prise de température afin d'assurer le temps nécessaire pour une bonne diffusion de la chaleur. La Fig. 4.13 présente l'évolution de cet écart  $\Delta T$  en fonction de la température de consigne  $T_{cons}$  en régime stationnaire. L'évolution de l'écart est linéaire en fonction de la température de consigne. Les valeurs de températures utilisées pour la calibration de  $R_f$  en fonction de la température et présentées dans les sections précédentes tiennent

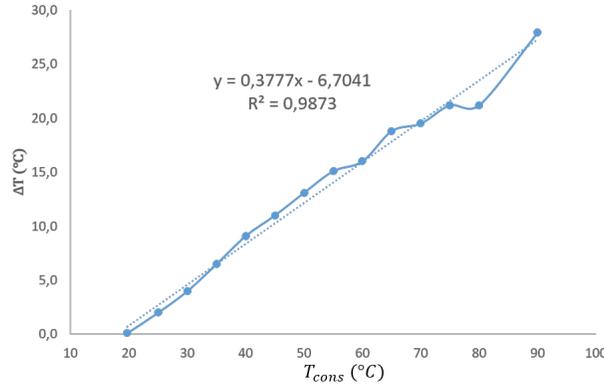


FIGURE 4.13 – Évolution de  $\Delta T$  en fonction de la température de consigne  $T_{cons}$

compte de cette correction.

#### 4.4.2 Validation de la méthode expérimentale

Cette partie est dédiée à la validation de mesure de température par LIF2C. Nous allons l’appliquer à des gouttes d’émulsions W/O dans lesquelles sont placés des thermocouples. Ceci nous permet de mesurer la température au sein de la goutte d’émulsion et de la comparer à la température estimée par LIF2C.

##### Algorithme de traitement

L’algorithme utilisé pour traiter les vidéos est présenté en Annexe D. Les premières étapes sont celles décrites dans la section 4.3.2 et qui consistent en la séparation et l’extraction des deux images correspondant aux deux longueurs d’onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  (Fig. 4.14a). Sur cette figure, on observe une goutte d’émulsion qui est sur le point de se poser sur la plaque chauffante, ce qui explique sa forme sphérique. On superpose ces deux images en divisant l’intensité de chaque pixel, on obtient donc une image représentant la distribution de  $R_f$ . On applique par la suite la fonction  $T = f(R_f)$  pour chacun des pixels de cette image (Fig. 4.14b) en tenant compte des conditions d’existence de cette fonction (Section 4.2.1). En utilisant une table de couleur adéquate, on peut visualiser la distribution spatiale de température pour chaque image (Fig. 4.14c et Annexe A).

##### Analyse qualitative

Le Tab. 4.3 présente la distribution de température au sein d’une goutte d’émulsion W/O, à plusieurs instants. Cette émulsion est composée de 5% d’eau déminéralisée, de 0.1% de surfactant (SPAN 83) et de n-tétradécane. La micro-explosion a lieu à  $t = 289$  ms. Malheureusement la visibilité étant réduite durant l’atomisation, l’image correspondante n’est pas présentée dans le Tab. 4.3. L’algorithme utilisé pour les distributions de températures est présenté en Annexe D.

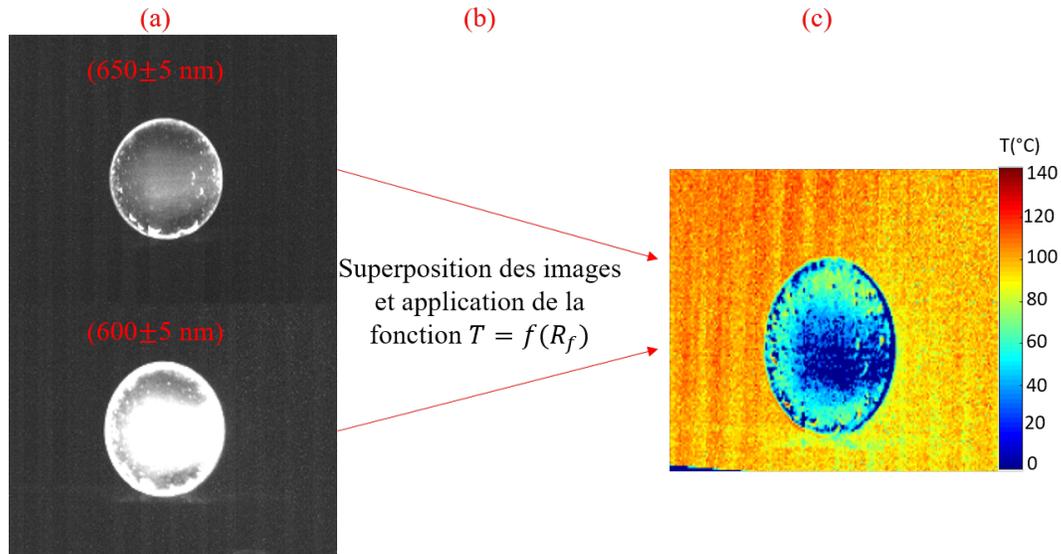


FIGURE 4.14 – Processus de traitement d'images pour la mesure de température

Temps (ms)	Visuel	Commentaires
0	<p>Thermocouple</p> <p>150 °C 100 °C 50 °C 0 °C</p>	<p>La goutte d'émulsion est posée sur une plaque chauffée à 550°C. On peut apercevoir le thermocouple placé quelques millimètres au dessus de la plaque chauffante, de façon à ce qu'il soit immergé dans la goutte d'émulsion.</p>
20	<p>150 °C 100 °C 50 °C 0 °C</p>	<p>La température des gouttes dispersées est encore proche de la température ambiante. Comme on peut voir, la taille des gouttes d'eau ne permet pas encore leurs identifications.</p>

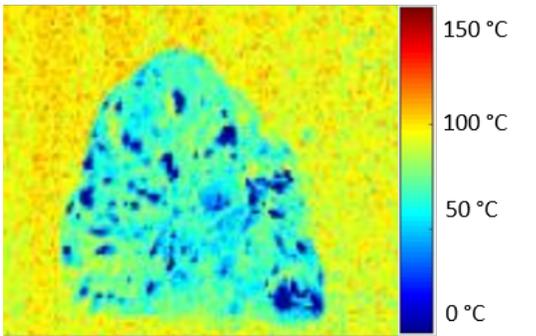
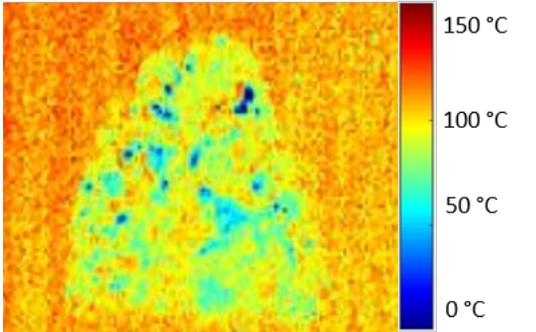
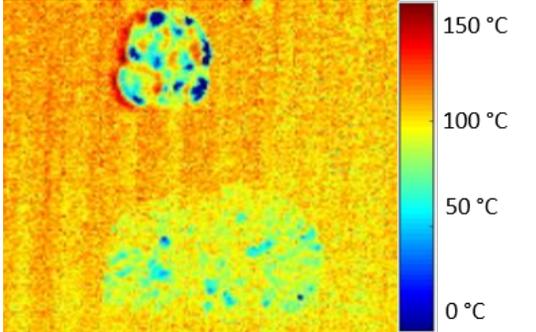
120		Coalescence partielle des gouttes d'eau dispersées. La température semble augmenter légèrement.
214		Augmentation sensible de la température au sein de la goutte d'émulsion. On peut apercevoir que certaines gouttes d'eau relativement froide se trouve dans la partie basse de la goutte d'émulsion (partie la plus chaude). Ceci peut être dû aux mouvements de convection interne.
263		Puffing intermédiaire de la goutte d'émulsion. On peut remarquer que la température de la goutte éjectée diminue rapidement vu qu'elle n'est plus en contact avec la source de chaleur. Un gradient de température apparaît (la température étant plus faible sur les bords), causé par des coefficients d'échange plus importants.

Tableau 4.3: Analyse qualitative de l'évolution de température au sein d'une goutte d'émulsion W/O

Qualitativement, ces résultats semblent corrects. En effet les tendances sont bonnes (augmentation de la température mesurée) et les ordres de grandeur des températures semblent logiques.

### Analyse quantitative

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la différence  $\Delta T$  entre la température mesurée par thermocouple et celle calculée par LIF2C. Ce processus est appliqué à 4 gouttes d'émulsions (voir Fig. 4.15). En ce qui concerne la température mesurée par LIF2C, nous avons choisi une région d'intérêt assez restreinte ( $3 \times 3 \text{ px}^2$ ) afin de minimiser les oscillations du signal située à quelques microns du thermocouple. Cette configuration nous permet de comparer les températures à la même localisation. Ce point est d'autant plus important que

nous soupçonnons l'existence d'un gradient de température non négligeable compte tenu de la localisation de la source de chaleur par rapport à la goutte d'émulsion. La comparaison des deux méthodes de mesure de température révèle plusieurs points.

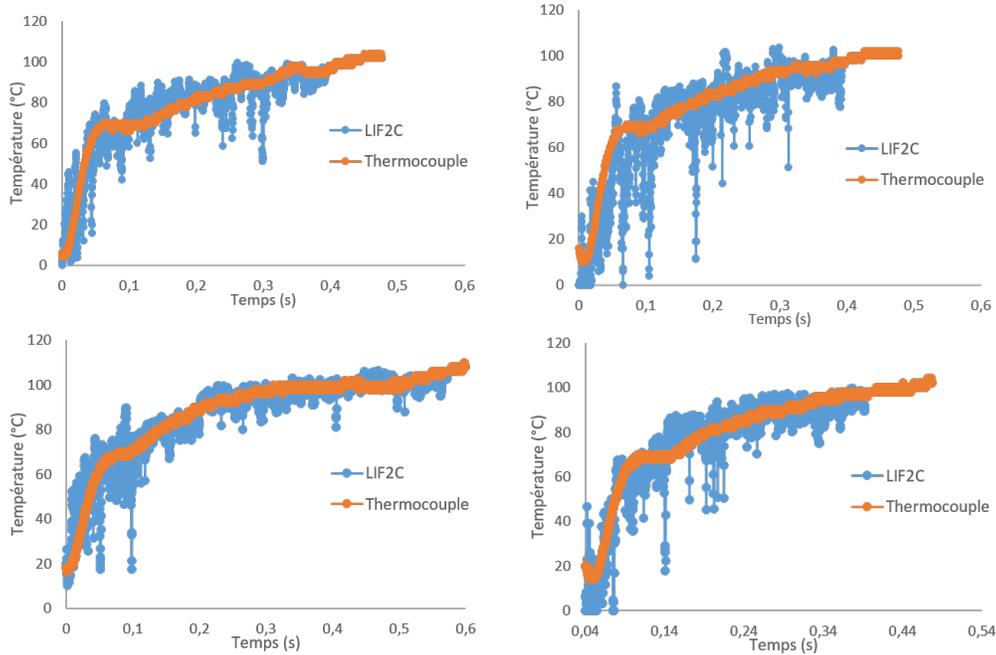


FIGURE 4.15 – Évolution des températures mesurées par thermocouple et LIF2C en fonction du temps pour 4 gouttes d'émulsion W/O

- Tout d'abord, la température maximale atteinte dans les deux cas est de  $100^{\circ}\text{C}$ , ce qui représente la température de saturation de l'eau à pression atmosphérique. L'état métastable est limité par la présence du thermocouple qui représente une configuration intrusive.
- Les courbes représentant la mesure par LIF2C n'ont volontairement pas été lissées car nous ne pouvons pas différencier les oscillations dues au bruit du signal ou à des événements physiques ayant lieu au sein de la goutte d'émulsion (changement de phase, convection interne...). Ainsi, il est nécessaire d'analyser une série d'image pour s'affranchir du bruit de mesure.
- Les deux méthodes semblent en accord, l'allure des courbes est quasiment identique.

L'écart moyen, est inférieur à  $5^{\circ}\text{C}$  après 0.1 s pour les deux cas étudiés, ce qui confirme les estimations réalisées (section 4.4.1). Cette précision reste acceptable pour notre application. Avant cet instant, c'est-à-dire lorsque les températures sont encore faibles (entre  $20$  et  $40^{\circ}\text{C}$ )  $\Delta T$  diverge. Ceci est principalement dû à la grande dispersion de  $R_f$  en fonction de la température pour cette gamme de température (Fig. 4.9).

## 4.5 Application aux gouttes d'émulsions W/O

Après la calibration et la validation de la méthode de LIF2C, notre intérêt s'est porté sur l'évolution et la distribution de température des gouttelettes d'eau dispersées. L'étude a été réalisée avec une émulsion d'eau/n-tétradécane, avec la même composition et les mêmes conditions opératoires : 5% d'eau, 0.1% de surfactant (SPAN 83) avec une température de chauffe de 500°C. Rappelons que nous avons considéré cette configuration car il a été démontré qu'elle offrait un taux de micro-explosion optimal. Le nombre de gouttes étudié est de 58. Nous avons observé 38 micro-explosions (65,5%) et 20 puffings (34,5%).

Trois aspects sont approfondis. Tout d'abord, l'évolution temporelle de la température d'une goutte d'eau dispersée. Ce point nous renseigne sur la dynamique des transferts de chaleur au sein de l'émulsion ainsi que l'influence de certains événements comme la coalescence et les mouvements de convection interne. Le deuxième point abordé est la distribution spatiale de la température au sein de la goutte d'émulsion à un instant donné. Finalement, on s'intéressera à l'influence des propriétés de la trigger drop (goutte générant l'atomisation) sur la qualité de l'atomisation.

### 4.5.1 Évolution temporelle de la température d'une goutte d'eau

L'évolution de la température se base sur l'étude et le traitement de  $n$  images successives où la visualisation et l'identification d'une goutte est possible. En effet, à cause des mouvements de convection internes tridimensionnels, une goutte d'eau peut apparaître et disparaître en fonction de sa position par rapport au plan laser. Pour cette raison, l'évolution de la température est considérée seulement sur quelques millisecondes. Le premier cas présenté (G1) est celui d'une goutte d'eau ayant une trajectoire ascendante, illustré par la Fig. 4.16a. La température moyenne associée à cette goutte est présentée dans la Fig. 4.16(b). La goutte (G1) se situe initialement dans la partie basse de la goutte d'émulsion. Les mouvements de convection internes induisent le mouvement ascendant de la goutte G1. Celle-ci s'éloigne donc de la source de chaleur, qui rappelons le est la plaque chauffante. Par conséquent, sa température diminue, comme nous pouvons le constater sur la Fig. 4.16b. Il est intéressant de noter la dynamique des échanges de chaleur, puisque la goutte G1 perd un petit moins de 30°C en 10 ms. Par raisonnement analogue, la température de la goutte (G2), ayant une trajectoire descendante (vers la source de chaleur), augmente dans le temps (Voir Fig. 4.17).

Les différents éléments présentés, que l'on retrouve dans quasiment la totalité des gouttes étudiées, indiquent l'existence d'un "cycle de température" en deux phases. La première consiste en l'augmentation de la température d'une goutte donnée ainsi que de la phase d'huile l'entourant. Ceci a pour effet de diminuer la densité de goutte (et de l'huile autour), ce qui induit des mouvements de convection. La goutte d'eau se déplace vers la partie haute de la goutte d'émulsion, qui est la plus froide. A partir de cet instant commence la seconde phase, où la goutte se refroidit et se redirige vers la partie la plus chaude à cause des effets de la gravité. Il est difficile d'estimer la fréquence de ces cycles de températures car ils sont associés aux mouvements de convection interne tridimensionnels. Rappelons que notre dispositif

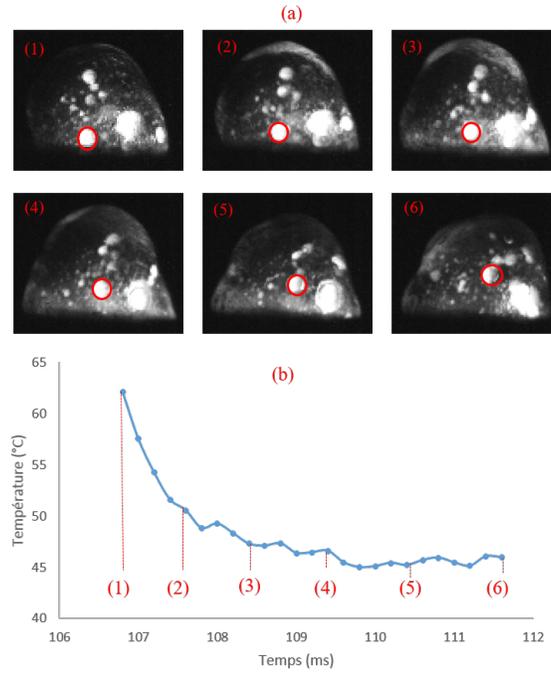


FIGURE 4.16 – Trajectoire de la goutte d'eau G1 (a) et l'évolution de sa température (b)

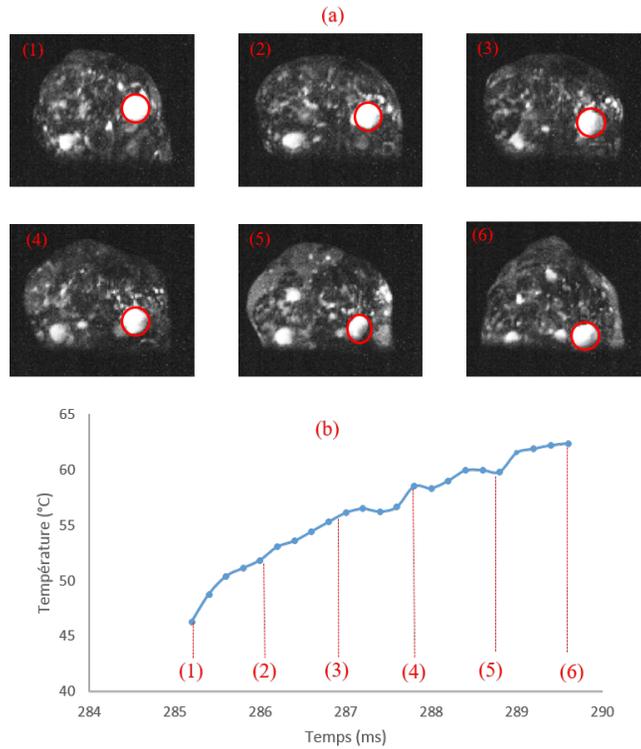


FIGURE 4.17 – Trajectoire de la goutte d'eau G2 (a) et l'évolution de sa température (b)

nous permet de visualiser uniquement les gouttes d'eau se trouvant dans le plan laser, et que certaines gouttes ont tendance à disparaître de notre champ de vision, ce qui rend impossible la visualisation d'un cycle complet.

Entre chaque cycle, la température d'une goutte peut être influencée par des événements de coalescence. En effet, la température d'une goutte résultant d'une coalescence est égale à la moyenne pondérée (par le volume) de la température des deux gouttes ayant coalescé (Fig. 4.18). De plus, la coalescence génère par définition des gouttes plus lourdes, ce qui augmente les effets de sédimentation et limite la convection interne. La fréquence des cycles de température précédemment décrits s'en trouve diminuée. La goutte a tendance à rester dans la partie la plus chaude de l'émulsion ce qui pourrait mener à une montée en température plus rapide.

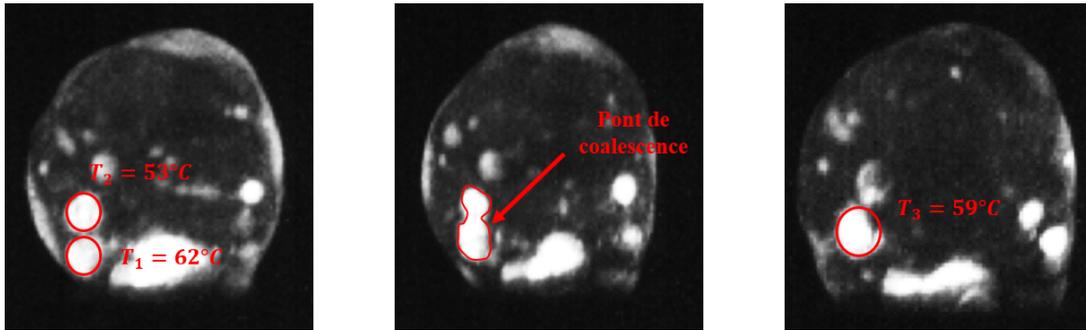
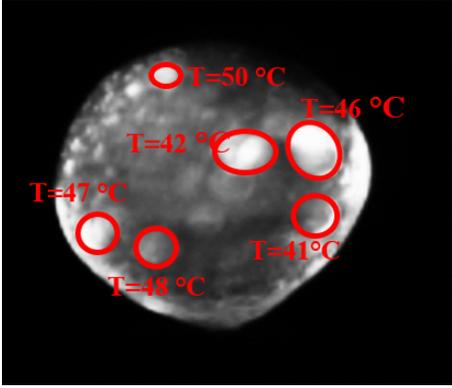
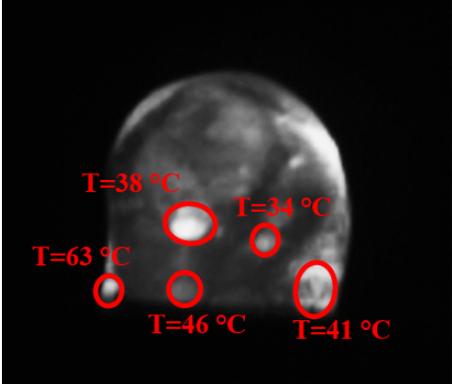
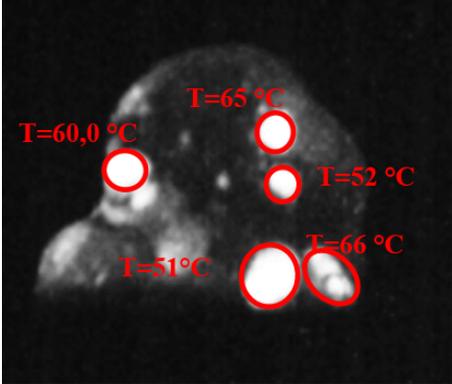
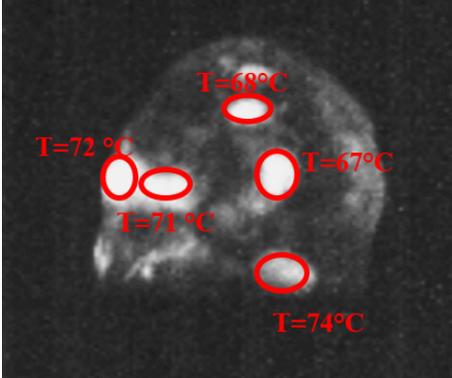


FIGURE 4.18 – Influence de la coalescence sur l'évolution de la température

Après chaque cycle, le niveau de température augmente. Quand celle-ci commence à s'approcher du point d'ébullition de l'eau ( $100^{\circ}\text{C}$ ), deux cas de figure se présentent. La goutte peut subir quelques cycles additionnels, sa température pouvant atteindre des niveaux métastables ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) et son changement de phase peut éventuellement générer une micro-explosion. L'autre possibilité consiste en un changement de phase à "basse température" ( $\simeq 100^{\circ}\text{C}$ ), qui pourrait engendrer un puffing. Ce point sera approfondi par la suite.

#### 4.5.2 Distribution spatiale de température au sein de la goutte d'émulsion

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la distribution de température en fonction du temps en analysant, pour chaque image, la température des gouttes d'eau en fonction de leur position par rapport à la plaque chauffante (Voir Tab. 4.4). Rappelons que la durée caractéristique de diffusion de la chaleur dans une gouttelette d'eau  $\tau_{diff}$  est de l'ordre de 70 ms pour un diamètre de  $100\ \mu\text{m}$  et de l'ordre de 250 ms pour un diamètre de  $200\ \mu\text{m}$ .

Temps (ms)	Visuel	Commentaires
43.2		<p>Aux premiers instants de la chauffe, la distribution de température est plutôt homogène. Malgré les différentes positions des gouttes, la température moyenne des gouttes d'eau est de <math>45^{\circ}\text{C}</math> avec un écart type assez faible (<math>3^{\circ}\text{C}</math>) devant la précision de la mesure (<math>7^{\circ}\text{C}</math>). Rappelons aussi que l'incertitude est élevée pour des températures <math>&lt; 50^{\circ}\text{C}</math></p>
97.2		<p>Nous commençons à observer un gradient de température au sein de la goutte d'émulsion. En effet les gouttes les plus éloignées de la plaque sont les plus froides (<math>\sim 35^{\circ}\text{C}</math> en moyenne). Cette température est plus faible que celles observées à l'instant précédent, ce qui peut être expliqué par les effets de la convection interne</p>
184		<p>Ici, nous pouvons observer les premiers effets de la convection interne. En effet, la distribution de température a tendance à s'homogénéiser. Si l'on considère les trois gouttes les plus éloignées, la température moyenne est de <math>60^{\circ}\text{C}</math>, alors qu'elle est de <math>59^{\circ}\text{C}</math> pour les deux gouttes les plus proches.</p>
264.8		<p>Même constat que pour la photographie précédente. On peut observer une augmentation globale du niveau de température (<math>70^{\circ}\text{C}</math> en moyenne pour <math>60^{\circ}\text{C}</math> à l'instant précédent).</p>

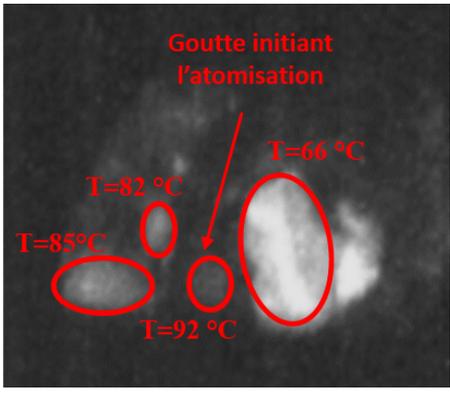
366.4		<p>Cette image représente les derniers instants de la durée de vie de la goutte d'émulsion, l'atomisation ayant lieu 15 ms plus tard. Les températures commencent à s'approcher du point de saturation de l'eau sauf pour la grosse goutte d'eau située sur la droite. Pour ce cas précis, la goutte a subi une double coalescence quelques ms auparavant, ce qui peut expliquer la température anormalement basse.</p>
-------	---	---

Tableau 4.4: Analyse de la distribution de température au sein de la goutte d'émulsion

Pour le cas décrit dans le Tab. 4.4, un puffing a lieu à  $t = 370$  ms (Fig. 4.19). La goutte ayant généré l'atomisation est celle dont la température est de  $92.4$  °C (à  $t = 366.4$  ms). Malheureusement il n'est pas possible de mesurer la température de cette goutte à l'instant exact de l'atomisation, car celle-ci disparaît, mais nous pouvons faire l'hypothèse que pendant ce laps de temps, sa température augmente jusqu'au point de saturation.

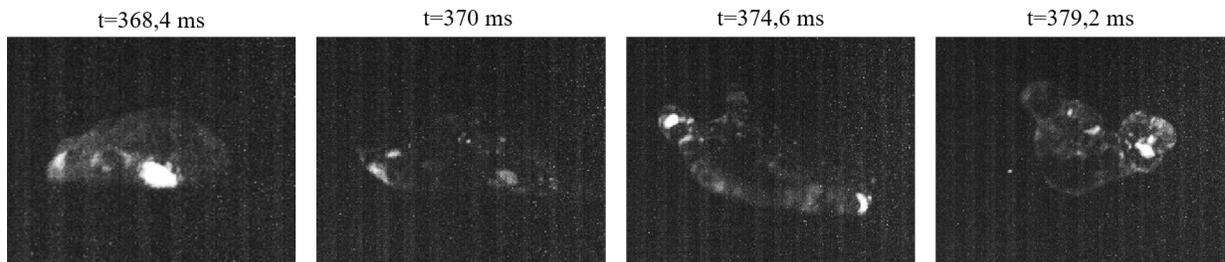


FIGURE 4.19 – Puffing de la goutte d'émulsion

Il est aussi intéressant de remarquer que la température des autres gouttes présentes est plus faible que celle de la trigger drop. L'atomisation a donc lieu avant que la température ne puisse s'homogénéiser. Si les gouttes avoisinantes avaient une température un peu plus élevée (proche de la saturation ou état métastable), le changement de phase de la trigger drop aurait pu déclencher les changements de phase des gouttes avoisinantes, générant une atomisation plus intense (micro-explosion). Ce point sera approfondi dans la section suivante.

### 4.5.3 Étude de l'atomisation

Cette section est dédiée à l'étude de l'atomisation de gouttes d'émulsions eau/*n*-tétradécane ( $5\%_{vol}$  d'eau et  $0,1\%_{vol}$  de SPAN 83). La durée de chauffe moyenne est de  $482,7$  ms. Comme

nous pouvons l'observer sur la Fig. 4.20, celle-ci influence la nature de l'atomisation. Il s'avère que la durée de chauffe augmente (linéairement) en fonction du nombre de puffings intermédiaires ayant lieu avant l'atomisation finale. Il semble que pour les durées de vie les plus longues ( $> 550ms$ ), la micro-explosion est dominante.

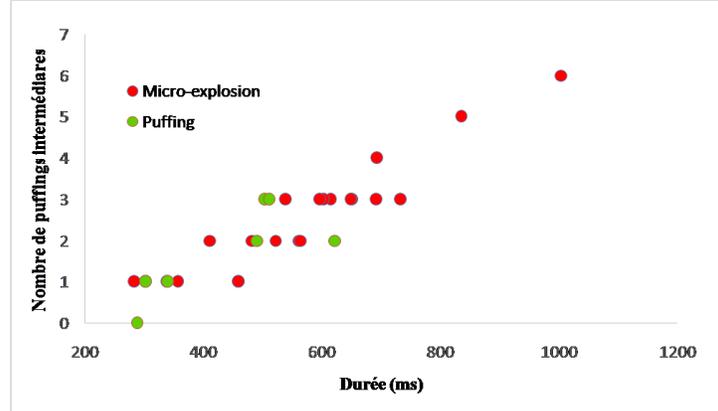


FIGURE 4.20 – Évolution de la durée de chauffe en fonction des puffings intermédiaires

Pour chaque cas, nous nous sommes intéressés aux quelques millisecondes précédant l'atomisation, et plus précisément aux propriétés de la "trigger drop", soit sa température, sa taille et sa position relative. L'identification de la trigger drop est le point fondamental dans cette étude. Trois cas de figure se présentent.

- La trigger drop n'est pas identifiable à cause d'une mauvaise visibilité au moment de l'atomisation. Rappelons que si la trigger drop n'est pas dans le plan laser au moment de l'atomisation, celle-ci n'est pas visible. Cette configuration représente 29 des 58 cas traités (50%).
- La trigger drop est identifiable, mais disparaît du champ de vision de la caméra quelques ms avant l'atomisation. Les propriétés (taille, température et position) sont donc mesurées à  $t = t_{ato} - \Delta t$ ,  $\Delta t$  étant la durée entre l'atomisation et l'ultime instant où la trigger drop est visible. Ce déphasage temporel varie entre 0,2 et 12,4 ms en fonction des cas (13 cas sur 29).
- La trigger drop est identifiable au moment de l'atomisation.  $\Delta t$  est donc nul (16 sur 29 cas où la trigger drop est identifiable).

Avant de commencer l'interprétation des résultats relatifs aux propriétés de la trigger drop, il est nécessaire de clarifier/rappeler quelques points.

- Les températures mesurées sont les températures moyennes au sein de la goutte d'eau. En considérant le temps caractéristique de diffusion ( $\tau_{diff} \propto D^2$ ) Pour les plus grosses gouttes, il existe sûrement un gradient spatial de la température, et donc la présence de points chauds. Malheureusement, la résolution de notre système d'acquisition ne permet pas de le mesurer.
- Les tailles et positions des trigger drops sont "normalisées". En effet, au moment de l'atomisation, les gouttes d'émulsion n'ont pas le même diamètre d'un cas à l'autre, principalement à cause du nombre de puffings intermédiaires. Pour cette raison, nous

considérons une taille dite "adimensionnelle"  $R_t$  définie par l'équation suivante (Eq. 4.20) :

$$R_t = \frac{D_{trig}}{D_{emul}} \quad (4.20)$$

### Micro-explosion

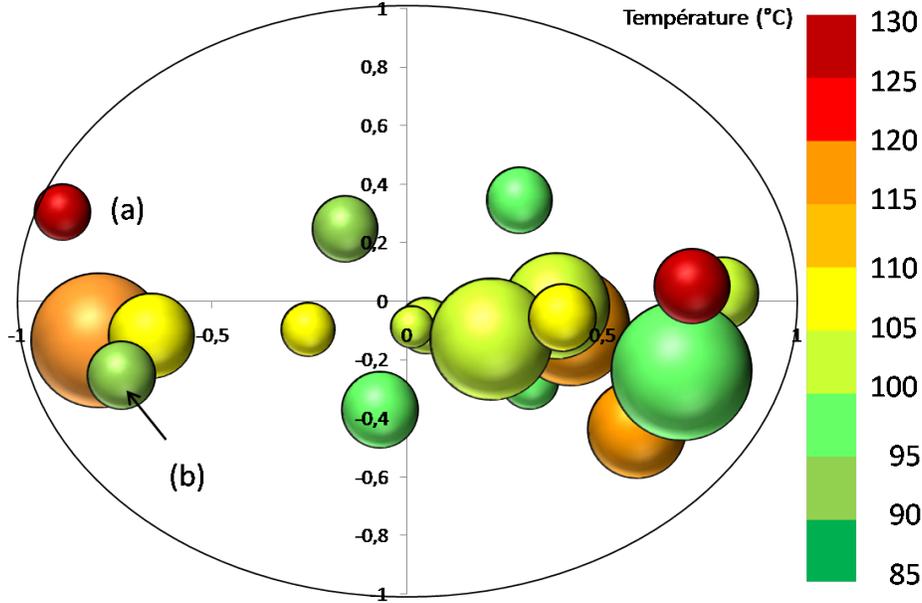


FIGURE 4.21 – Positions, tailles et température des trigger drops (micro-explosions)

Intéressons nous tout d'abord aux cas de micro-explosions (Fig. 4.21). Sur les 29 gouttes où la trigger drop est identifiable, 22 ont conduit à une micro-explosion (76%). En ce qui concerne la position des trigger drops, 77% (17/22) sont situées dans la partie basse de la goutte d'émulsion. Ceci est principalement dû à la différence de densité entre les phases dispersée et continue. Les positions semblent aléatoires, nous n'observons pas de site préférentiel pour le changement de phase, ce qui renforce les conclusions tirées lors du chapitre précédent. La gamme de taille  $R_t$  des trigger drops est assez large puisqu'elle varie entre 7,8 et 33%, pour une moyenne de 18%. Parmi les trigger drops les plus petites, certaines sont concernées par la convection interne, ce qui génère un mouvement ascendant. Ceci explique la présence de 5 trigger drops dans la partie supérieure de la goutte d'émulsion. Le dernier paramètre mesuré est la température de changement de phase. Celle-ci varie entre 93 et 129 °C. Nous observons que les gouttes les plus chaudes sont parmi les plus petites, ce qui peut être expliqué par l'homogénéisation rapide de la température dans le cas de petites gouttes ( $\tau_{diff} \propto D^2$ ) et l'existence d'un gradient de température dans les plus grosses (Fig. 4.22). Nous pouvons approfondir les deux cas à "températures extrêmes", où l'atomisation a respectivement lieu à 129 et 93°C, notés (a) et (b) sur la Fig. 4.21.

Le cas (a) est présenté dans la Fig. 4.23. Le changement de phase de la trigger drop (encerclée

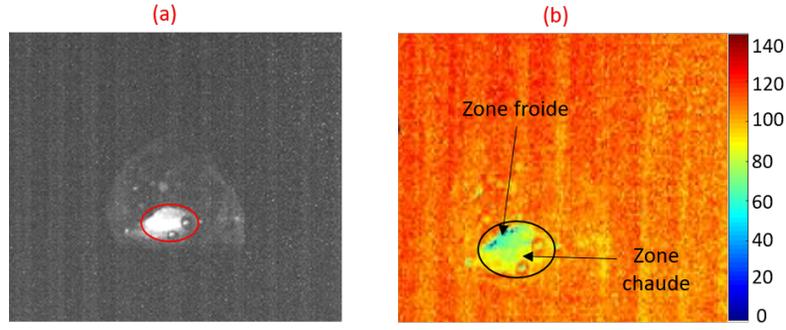


FIGURE 4.22 – Gradient de température dans une goutte d'eau de  $320 \mu m$

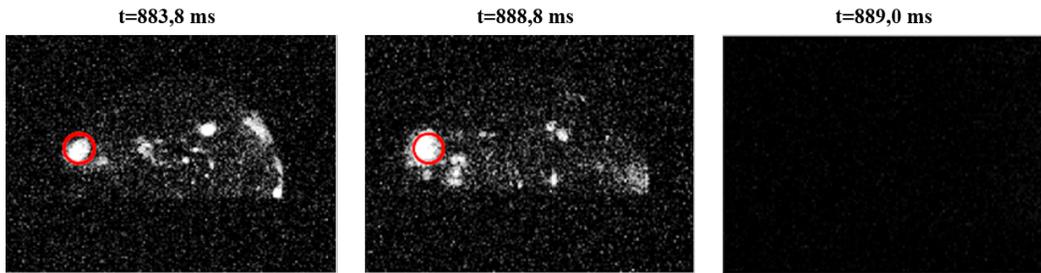


FIGURE 4.23 – Micro-explosion d'une goutte d'émulsion (cas(a))

en rouge) a lieu à  $130^{\circ}C$ , ce qui génère un changement de phase assez intense qui fragmente complètement la goutte d'émulsion. Normalement, nous pouvons observer le déplacement et l'éclatement de la phase continue après le changement de phase, mais dans ce cas, il est tellement puissant que la goutte d'émulsion disparaît du champ de la caméra en l'espace de 0,2 ms (vaporisation explosive par rupture d'état métastable).

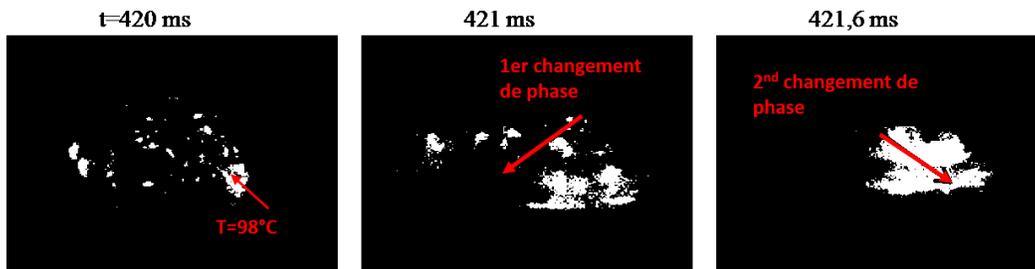


FIGURE 4.24 – Micro-explosion d'une goutte d'émulsion (cas(b))

En ce qui concerne le cas (b) (Fig. 4.24), il peut sembler illogique qu'un changement de phase menant à une micro-explosion ait lieu à une température de  $93^{\circ}C$ . Néanmoins, plusieurs raisons peuvent engendrer cette situation.

- Tout d'abord, l'incertitude de cette méthode a été estimée à  $7^{\circ}C$ .

- Comme il a été explicité précédemment, la température mesurée ( $93^{\circ}\text{C}$ ) est une température moyenne, et cela n'empêche pas l'existence d'un gradient spatial de température (et donc de points chauds, éventuellement métastables), surtout que la source de chaleur est située en dessous de la goutte d'émulsion.
- La température de la trigger drop n'a malheureusement pas pu être mesurée au moment de l'atomisation. La mesure a eu lieu à  $t = 415,2$  ms, soit  $5,8$  ms avant l'atomisation. Sachant que la trigger drop était localisée dans la partie basse de la goutte d'émulsion (au plus proche de la source de chaleur), nous pouvons faire l'hypothèse que sa température a augmenté.
- Dans ce cas précis, la micro-explosion est engendrée par le changement de phase de deux gouttes différentes, à  $0,2$  ms d'intervalle (Fig. 4.24).  $0,4$  ms avant le second changement de phase, la température de la trigger drop (la 2<sup>ème</sup>) est de  $98,5^{\circ}\text{C}$ . Il semble que le premier changement de phase a provoqué des perturbations (déformations de gouttes) qui ont généré l'atomisation de la seconde goutte.

La micro-explosion peut donc avoir lieu même si la température de la trigger drop n'est pas métastable, à la condition que la température soit bien homogène au sein de la goutte d'émulsion (existence de plusieurs gouttes à une température proche de la saturation, ou juste au dessus). Or l'homogénéisation de la température est conditionnée par les mouvements de convection internes, et donc l'aptitude des gouttelettes d'eau à se mouvoir au travers de la phase continue, mais aussi par la durée de chauffe de la goutte d'émulsion (Voir Fig. 4.20)

Cette conclusion confirme les résultats obtenus dans le Chapitre 2. En effet, nous avons démontré que l'occurrence de micro-explosion augmentait pour les émulsions dont le  $Oh$  est relativement faible, en affirmant que dans cette configuration, le taux de coalescence des gouttes dispersées est à son maximum. Ceci reste vrai, car le taux de coalescence est directement lié au taux de collision entre deux gouttes, lui même connexe aux mouvements de convection internes. Les phénomènes de convection sont donc un vecteur permettant une meilleure homogénéisation de la température, et permet d'augmenter le diamètre moyen des gouttelettes d'eau grâce à la coalescence de celles-ci.

## Puffing

Un puffing a eu lieu pour 7 gouttes sur les 29 étudiées (14%). Il, se caractérise par des températures de changement de phase plus faibles, en moyenne  $92^{\circ}\text{C}$  contre  $106^{\circ}\text{C}$  pour les micro-explosions. En ce qui concerne les positions et les tailles, les mêmes remarques concernant les micro-explosions peuvent être appliquées ici. En moyenne (sur l'ensemble des cas étudiés), la taille adimensionnelle  $R_t$  est de 14%, contre 19% pour les micro-explosions. Considérons deux gouttes, notées (c) et (d) dans la Fig. 4.25 dont la taille adimensionnelle est respectivement de 10 et 33%. Nous avons auparavant observé des micro-explosions engendrées par des trigger drops de ces tailles là, donc il est intéressant d'observer la différence entre les deux configurations.

Les Fig. 4.26 et 4.27 illustrent l'atomisation des deux gouttes (c) et (d). Le constat le même.

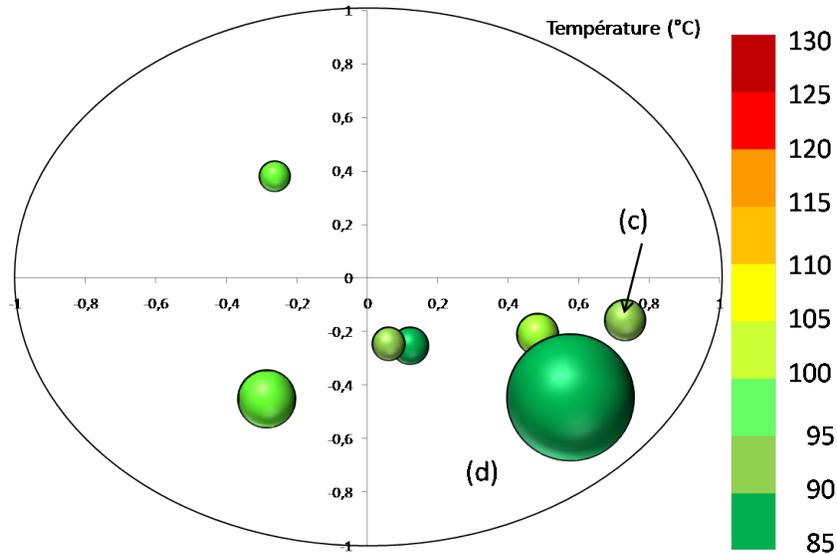


FIGURE 4.25 – Positions, tailles et températures des trigger drops (puffings)

Pour chacune de ces configurations, plusieurs gouttes d'eau sont de potentielles trigger drops. Comme nous pouvons le constater, les changements de phase n'ont pas lieu à des températures métastables, et ne déclenchent pas le changement de phase des gouttes voisines (ou secondaires), dont la température n'est pas assez haute (entre 87 et 90°C).

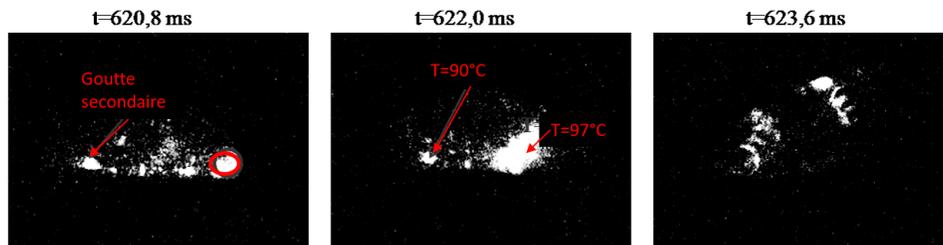


FIGURE 4.26 – Atomisation de la goutte (c)

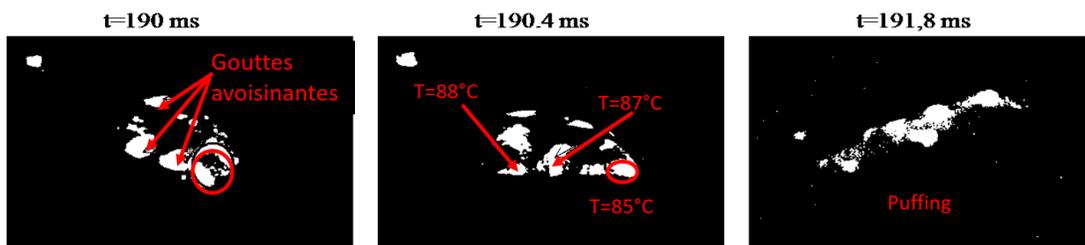


FIGURE 4.27 – Atomisation de la goutte (d)

## Interprétation des résultats

En ce qui concerne l'étude de l'atomisation des gouttes d'émulsion, la température semble jouer un rôle tout aussi important que la taille et la position des trigger drops. Les résultats décrits précédemment sont résumés dans la Fig. 4.28.

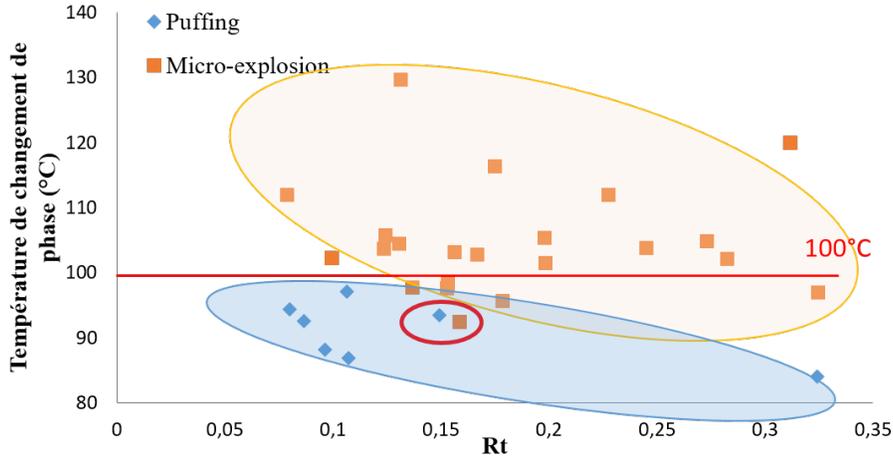


FIGURE 4.28 – Tailles et températures des trigger drops

Comme nous pouvons le constater, plus la taille de la trigger drop est petite (relativement à la taille de la goutte d'émulsion), plus élevée doit être la température de changement de phase. Seul un cas fait exception à cette règle et il s'agit des points proches de la courbe empirique noire sensée séparer la micro-explosion du puffing (points encerclés en rouge). Pour ces gouttes, des paramètres comme la position de la trigger drop peuvent être décisifs dans la qualité de l'atomisation. Dans cette configuration, une trigger drop se situant au voisinage de l'interface émulsion/air aurait plus de chance de générer un puffing.

Nous avons aussi observé l'importance de l'homogénéisation de la température (cas encerclés). En effet, même si la température de la trigger drop n'est pas assez élevée, un premier changement de phase peut générer des perturbations qui à leurs tours entraînent la vaporisation d'une seconde goutte voisine. Cette configuration est obtenue seulement si la distribution de température au sein de la goutte d'émulsion est homogène, configuration permise par les mouvements de convection interne.

En ce qui concerne l'influence de la position de la trigger drop, nous avons évalué le niveau d'énergie de chaque goutte  $H_g$  (Eq. 4.21) en fonction de sa distance au centre de l'émulsion (Fig. 4.29).

$$\Delta H_g = m_g c_p (T_{trigger} - T_{ref}) \propto R^3 T_{trigger} \quad (4.21)$$

Comme nous pouvons le remarquer, plus la distance au centre est grande (donc plus la goutte est excentrée) plus l'énergie délivrée au système doit être importante afin qu'une atomisation optimale puisse avoir lieu. Trois gouttes font exception. En ce qui concerne les cas (1) et (2),

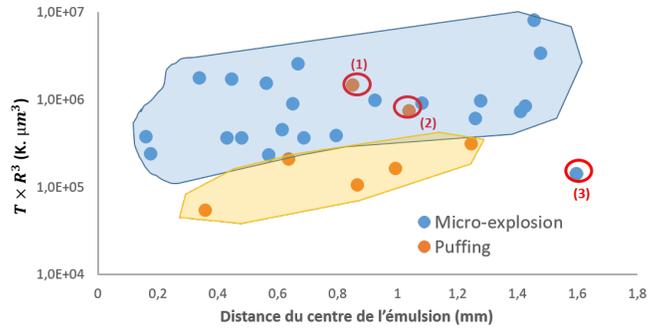


FIGURE 4.29 – Évolution de l'énergie nécessaire pour une atomisation optimale en fonction de la position de la goutte

malgré le niveau d'énergie élevé, la température de changement de phase reste relativement faible, respectivement  $85^{\circ}\text{C}$  et  $91^{\circ}\text{C}$ . Pour la goutte (3), une micro-explosion a lieu avec une température de changement de phase de  $112^{\circ}\text{C}$ , ce qui compense la distance élevée du centre de la goutte d'émulsion et le faible diamètre de la goutte. En conclusion, les trois paramètres température, taille et position de la trigger drop sont influents et si l'un des trois n'est pas optimal, il peut être compensé par les deux autres. Néanmoins, ils peuvent être classés par ordre d'importance : si la température de changement de phase est très élevée ( $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$ ), la micro-explosion a lieu quelles que soient la taille ou la position de la trigger drop. Si la température est plus faible ( $100\text{-}115^{\circ}\text{C}$ ), la micro-explosion peut avoir lieu si la taille de la goutte est assez élevée. Dans le cas où le niveau d'énergie de la goutte est bas ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ), la position de la goutte peut avoir une influence (Fig. 4.29), ainsi que la température des gouttes voisines (possibilité de vaporisation "en chaîne").

## 4.6 Conclusion

L'ultime chapitre de ce manuscrit est consacré à la mise en place d'un dispositif non intrusif de mesure de température, basé sur la LIF2C. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude d'événements comme l'atomisation de gouttes d'émulsion sous effet Leidenfrost. En effet, elle permet de s'affranchir de la mesure de certaines constantes, difficilement quantifiables telles que la concentration du traceur fluorescent ou le volume de mesure.

Les premières étapes de calibration sont cruciales car il s'agit de choisir soigneusement les deux longueurs d'onde, le type de traceur et sa concentration. Dans notre cas, la Rhodamine B est choisie pour plusieurs raisons : tout d'abord, sa solubilité élevée dans l'eau et négligeable dans l'huile, la dépendance du signal à la température dans la gamme souhaitée, et sa compatibilité avec la source d'excitation (laser). Les premières mesures ont montré des résultats assez convaincants tant sur l'aspect quantitatif que qualitatif même s'ils sont perfectibles.

En effet, comme il a été précisé, la calibration de la méthode LIF2C est réalisée entre  $20$  et  $100^{\circ}\text{C}$ . Or nous avons bien vu que les températures de changement de phase étaient pour la plupart supérieures à  $100^{\circ}\text{C}$ . Ces températures ont été estimées par extrapolation des ré-

sultats obtenus pour l'intervalle 20-100°C. Une campagne expérimentale de calibration dans une cuve pressurisée était prévue, mais n'a pas pu être menée en raison d'un manque de temps. La pression à l'intérieur de la cuve pouvait être réglée par injection d'air comprimé jusqu'à 5 bars, et engendrait une augmentation des points de saturation des différents fluides contenus dans la cuve. Cependant, il est nécessaire de contrôler tous les aspects de conception de la cuve compte tenu des conditions opératoires : 5 bars et jusqu'à 150°C (Voir Annexe C).

En ce qui concerne l'occurrence de la micro-explosion, nous avons pu observer des tendances et l'influence des paramètres suivants : température de changement de phase de la trigger drop, sa taille et finalement sa position. Si un de ces paramètres n'est pas optimal, il peut y avoir une compensation par un des autres (ou les deux) paramètres.

# Conclusion générale

Le contexte énergétique que nous traversons actuellement est marqué par une volonté de transition énergétique, compte tenu des problèmes environnementaux engendrés par une consommation de plus en plus importante. L'émergence des énergies renouvelables n'a pas pu (jusqu'ici) combler les besoins énergétiques, et les principales sources sont de nature nucléaire et surtout fossile. La combustion de ces carburants fossiles génère la formation de produits très polluants (HC, CO,  $NO_x$ ...), ainsi que de particules nocives (PM, suies, ...). Il en va de même pour les bio-carburants.

Dans cette perspective, ce manuscrit s'est intéressé à la formulation et à la caractérisation de biocarburants, sous la forme d'émulsions eau/huile. Ce type de carburant entraîne un phénomène appelé micro-explosion, permettant d'atomiser une "goutte mère" de carburant en plusieurs gouttelettes filles. Or, un des moyens envisageables pour surmonter la problématique d'émissions polluantes est de réduire la taille des gouttes de carburant lors de l'injection, et avant la combustion. Plusieurs travaux ont confirmé la réduction des émissions polluantes lors de l'utilisation de carburants émulsionnés. De plus, ce procédé d'émulsification peut aussi être appliqué à des huiles plus lourdes comme les graisses animales, ce qui permettrait une valorisation énergétique de ces déchets.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique décrivant certains aspects des émulsions eau/huile, principalement le côté instable de ce système diphasique. Sont abordés ensuite le phénomène de micro-explosion ainsi que les différents paramètres pouvant avoir une influence sur son occurrence. Un intérêt particulier a été aussi porté sur les diagnostics optiques pouvant caractériser le comportement et la caractérisation de l'atomisation des gouttes d'émulsions eau/huile.

Il apparaît que la micro-explosion est un phénomène complexe, difficilement reproductible, et dont l'efficacité dépend de paramètres internes (composition, nature des fluides...) mais aussi externes. La littérature est riche en travaux traitant d'aspects qualitatifs de la micro-explosion mais un manque se fait ressentir quand il s'agit d'étudier les phénomènes internes ayant lieu au sein d'une goutte d'émulsion. Une première étude paramétrique, dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 2, est réalisée. Dans celle-ci, nous avons considéré le côté aléatoire de la micro-explosion, et ceci représente un des aspects originaux de

ce travail. En effet, nous avons défini une variable décrivant la probabilité de réalisation de la micro-explosion. D'après nos conclusions, l'occurrence de micro-explosion est supérieure pour les émulsions dont le nombre d'Oh est faible ( $<0.15$ ). Cette configuration est propice à l'augmentation des mouvements de convection interne et de la coalescence des gouttelettes d'eau dispersées.

En considérant les conclusions tirées de cette première étude, à savoir la relation visible entre la micro-explosion et l'évolution du diamètre moyen des gouttes d'eau, nous avons décidé de nous intéresser à la "vie des gouttes dispersées au sein de la goutte d'émulsion". Ceci implique l'étude de leur mouvement, de l'évolution de leur taille et de leur température. Pour cela, nous avons mis en place des dispositifs expérimentaux permettant des mesures granulométriques (Chapitre 3) et de température (Chapitre 4) des gouttes d'eau pendant toute la durée de vie de la goutte d'émulsion. Ces dispositifs sont principalement basés sur la Fluorescence Induite par Laser et permettent des mesures innovantes. En effet, elles sont adaptées à l'étude de phénomènes ayant une résolution spatio-temporelle très réduite, ce qui implique l'utilisation de systèmes d'acquisition et de visualisation à haute fréquence et de montages optiques complexes.

La visualisation des gouttes d'eau est permise par l'utilisation d'un traceur fluorescent soluble seulement dans la phase aqueuse. Ainsi, la lumière émise par fluorescence provient exclusivement des gouttes dispersées, ce qui permet de visualiser des gouttes d'eau brillantes dans une phase d'huile sombre. La taille de celles-ci est mesurée par la suite à l'aide d'algorithme d'identification de formes, avec la prise en compte de la déformation des gouttes causée par leurs mouvements. En ce qui concerne la mesure de température, le paramètre essentiel est l'intensité de la lumière émise par fluorescence. L'amplitude du signal est mesurée sur deux longueurs d'ondes différentes et corrélée à la température. Nous avons donc amélioré le dispositif initial (pour la mesure de taille) en incorporant un séparateur optique permettant l'utilisation de deux filtres différents.

Après la validation de ces deux techniques de mesure par confrontation avec d'autres méthodes, nous avons réalisé deux campagnes expérimentales inédites, sur une centaine de gouttes, visant à étudier les quelques instants précédant l'atomisation. L'objectif est de pouvoir identifier la "trigger drop", celle dont le changement de phase engendre l'atomisation, et d'en mesurer le diamètre, la position et la température au moment du changement de phase. Cette approche est inédite car elle diffère de celle des travaux recensés dans la littérature. En effet, ceux-ci s'intéressent à l'influence de paramètres initiaux (diamètre moyen initiale des gouttes, composition de l'émulsion...) et ne prennent pas en considération l'évolution de ces paramètres jusqu'à l'instant de l'atomisation. Les conclusions que nous pouvons tirer de cette étude sont les suivantes.

- L'analyse de l'influence de la taille de la trigger drop et sa position seules ne révèle pas de tendance sur l'occurrence de la micro-explosion

- L'analyse de la distribution de température au sein de la goutte d'émulsion montre qu'une goutte dispersée subit plusieurs cycles de températures, causés par les mouvements de convection interne. En effet, elle chauffe lorsqu'elle est proche de la source de chaleur, et se refroidit lorsqu'elle se déplace vers des régions relativement froides.
- Une tendance est visible lorsqu'on étudie l'influence de la température de changement de phase et la taille adimensionnelle de la taille de la "trigger drop" sur la nature de l'atomisation. En effet, plus la taille est petite, plus élevée doit être la température de changement de phase.
- La micro-explosion a lieu dans deux cas. La première configuration nécessite une température de changement de phase élevée (métastable,  $> 120 - 130^{\circ}\text{C}$ ). La seconde implique la présence de plusieurs "trigger drops" qui changent de phase à la chaîne. Une bonne homogénéisation de la température entre les gouttes dispersées est alors nécessaire, ce qui est permis par les mouvements de convection interne.
- Nous avons détecté une température de changement maximale de  $129^{\circ}\text{C}$  avec une marge d'erreur de  $7^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats présentés dans ce manuscrit offrent des perspectives dans différents domaines. En effet, nous avons mis en place des dispositifs expérimentaux, basés sur la LIF, permettant des mesures fiables, in-situ, de granulométrie et de température dans un milieu instable. Cette technique peut être reprise et adaptée pour l'étude de systèmes diphasiques (produits agro-alimentaires, pharmaceutiques, carburants...). Ces techniques restent cependant perfectibles.

- L'utilisation d'un plan laser permet une projection à deux dimensions, alors que les événements ayant lieu au sein de la goutte d'émulsion sont tridimensionnels. Ce point peut être développé dans des travaux futurs.
- Il peut être intéressant de s'intéresser à la calibration du ratio de fluorescence pour des températures  $> 100^{\circ}\text{C}$ . Un environnement à haute pression permettrait ce type d'expérimentations car il engendre l'augmentation du point d'ébullition des fluides utilisés.
- L'intensité proprement dite de la micro-explosion (nombre de gouttes filles générées par l'atomisation et leur taille) peut être étudiée en fonction des paramètres internes évoqués dans ce manuscrit (température, taille et position de la "trigger drop".)

En ce qui concerne le phénomène de micro-explosion, ces résultats peuvent aider à la formulation de bio-carburant émulsionnés dans le domaine du transport ou du chauffage. Le point faible de ce genre de carburant est le stockage, car les phases risquent de se séparer si la durée de stockage est trop élevée. Néanmoins, une émulsification en continu et in-situ peut être réalisée en utilisant les micro-canaux et ainsi surmonter cet obstacle. A moyen/long terme, ces résultats peuvent aussi être utilisés dans le cadre d'études numériques portant sur l'atomisation ou d'autres événements inhérents aux systèmes diphasiques comme les émulsions afin d'en valider les modèles. L'avantage des études numériques réside dans le fait qu'il serait alors possible de simuler des configurations plus représentatives des équipements industriels (gouttes d'émulsion plus petites notamment).

# Nomenclature

Symbole	Description	Unité
$\%_{vol}$	Pourcentage volumique	
$\%_{\mu_{exp}}$	Occurrence de micro-explosion	
A	Surface	$m^2$
$A_{HAM}$	Constante d'Hamaker	J
$  \vec{B}  $	Champ magnétique	T
$c_{\infty}$	Solubilité	
c	Célérité de la lumière	$m/s$
Ca	Nombre capillaire	
$C_{im}$	Contraste de l'image	
$c_p$	Capacité thermique	J/K
$C_x$	Concentration de l'élément X	$mol/m^3$
D	Diamètre	m
$  \vec{D}_{el}  $	Induction électrique	$C/m^2$
$D_{diff}$	Coefficient de diffusion	$m^2/s$
$E_a$	Energie d'activation	J
$  \vec{E}_{el}  $	Champ électrique	N/C
er	Erreur relative	
F	Énergie libre de Gibbs	J
f	Fréquence	Hz
$f_{coal}$	Fréquence de coalescence	Hz
$F_g$	Force de gravité	N
$F_p$	Force de portance	N
$F_R$	Force répulsives	N
$F_s$	Force de frottements visqueux	N
$F_VdW$	Force de Van der Waals	N
G	Enthalpie libre de Gibbs	J/
h	Distance entre deux gouttes	m
H	Enthalpie du système	J/
I	Intensité de la lumière	$W/m^2$
J	Taux de nucléation	$nuclei.cm^3.s^{-1}$
$  \vec{J}_F  $	Densité de courant	$A/m^2$
k	Constante de Boltzmann	J/K
$k_e$	Constante d'Eotvos	K

$k_{onde}$	Nombre d'onde	$m^{-1}$
$K_{opt}$	Constante optique	
$K_{spect}$	Constante spectroscopique	
m	masse	kg
Oh	Nombre d'Ohnesorge	
$\vec{p}$	Moment dipolaire induit	D
P	Pression	Pa
$P_{Laplace}$	Pression de Laplace	Pa
r	Rayon du col de coalescence	m
R	Rayon	m
$R_{12}$	Ratio de fluorescence LIF2C (Chap.1)	
$R_{23}$	Ratio de fluorescence LIF3C (Chap.1)	
$R_f$	Ratio de fluorescence (Chap.4)	
$R_g$	Constante des gaz parfaits	J/mol.K
$R_t$	Ratio de taille	
S	Entropie du système	J/K
T	Température	K
$t_{coal}$	Durée de coalescence	s
U	Énergie interne du système	J
V	Vitesse	m/s
v	volume	$m^3$
$\dot{V}$	Débit volumique	$m^3/s$
$V_B$	Vitesse du mouvement brownien	m/s
$V_s$	Vitesse de sédimentation	m/s
$v_M$	Volume molaire	$m^3/mol$
We	nombre de Weber	

### Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
$\alpha$	Polarisabilité	$C.m^2/V$
$\beta$	Sensibilité à la température	K
$\gamma$	Tension interfaciale	N/m
$\epsilon_0$	Emissivité	
$\theta$	Angle de diffusion	rad
$\lambda$	Longueur d'onde	m
$\mu$	Viscosité dynamique	Pa.s
$\xi$	Fraction massique	
$\rho$	Masse volumique	$kg/m^3$
$\dot{\sigma}$	Taux de cisaillement	$s^{-1}$
$\tau$	Effort de cisaillement	Pa
$\phi$	Angle azimuth	rad
$\xi$	Fraction massique	

$\Psi$	Angle d'élévation	$C.m^2/V$
$\rho_F$	Densité de charge	$C/m^3$

### Abréviations

Symbole	Description
CMC	Critical Micelle Concentration
DTP	Distribution de Taille de Particules
fps	frames per second
GES	Gaz à Effet de Serre
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
LET	Lorentz Ether Theory
LIF	Laser Induced Fluorescence
LD	Laser Diffraction
PLIF	Planar Laser Induced Fluorescence
rpm	Revolutions per minute
SD	Standard Deviation
Surfactant	SURFace ACTive ageNTS

### Indices

Symbole	Description
//	Polarisation parallèle
$\perp$	Polarisation perpendiculaire
As	Antistokes
atm	Atmosphérique
ato	Atomisation
c	Phase continue
cons	Consigne
crit	Critique
d	Phase dispersée
emul	Emulsion
ini	Initiale
leid	Leidenfrost
LIF	Laser Induced Fluorescence
PLIF	Planar Laser Induced Fluorescence
ref	Référence
rpm	Revolutions per minutes
s	Stokes
sat	Saturation
spin	Spinodale

surf	Surfactant
t	Traceur fluorescent
trig	Trigger
$\bar{X}$	Valeur moyenne du paramètre $X$
$X_0$	Valeur de référence du paramètre $X$

# Bibliographie

# Bibliographie

- [1] Statistical review of world energy, 2018. Rapport, British Petroleum.
- [2] World population prospects, 2015. Rapport, Organisation des Nations Unies.
- [3] D. Tarlet. *Contribution à la combustion des émulsions de l'eau dans le fioul lourd*. PhD thesis, 2008. Mines ParisTech.
- [4] G. Arion, D. Cavaud, Y. Coltier, and F. Guggemos. Chiffres clés des énergies renouvelables, 2018. Rapport Technique, Ademe.
- [5] E. Mura. *Contribution à l'étude de la micro-explosion d'une goutte d'émulsion d'eau dans l'huile : impact de la granulométrie de la phase dispersée*. PhD thesis, 2011. Université de Nantes.
- [6] M.Y. Khan, Z.A. Abdul Karim, A. Rashid, A. Aziz, M.R. Heikal, and C. Crua. Puffing and microexplosion behavior of water in pure diesel emulsion droplets during leidenfrost effect. *Combustion Science and Technology*, 189(7) :1186–1197, 2017.
- [7] E. Mura, C. Josset, K. Loubar, G. Huchet, and J. Bellettre. Effect of dispersed water droplet size in microexplosion phenomenon for water in oil emulsion. *Atomization and Sprays*, 20(9) :791–799, 2010.
- [8] E.A. Melo-Espinosa, J. Bellettre, D. Tarlet, A. Montillet, R. Piloto Rodriguez, and S. Verhelst. Experimental investigation of emulsified fuels produced with a microchannel emulsifier : Puffing and micro-explosion analyses. *Fuel*, 219 :320–330, 2018.
- [9] L. Marchitto, R. Calabria, C. Tornatore, J. Bellettre, P. Massoli, A. Montillet, and G. Valentino. Optical investigations in a ci engine fueled with water in diesel emulsion produced through microchannels. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 95, 07 2018.
- [10] I.B. Ivanov, K.D. Danov, and P.A. Kralchevsky. Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, pages 161–182, 1999.
- [11] S. Vellaiyan and K.S. Amirthagadeswaran. Zinc oxide incorporated water-in-diesel emulsion fuel : Formulation, particle size measurement, and emission characteristics assessment. *Petroleum Science and Technology*, 34(2) :114–122, 2016.
- [12] A.M.A. Attia and A.R. Kulchitskiy. Influence of the structure of water-in-fuel emulsion on diesel engine performance. *Fuel*, 116 :703 – 708, 2014.
- [13] J. Kyu, J.M. Oh, H.I. Kim, C. Lee, and K.H. Lee. Combustion characteristics of mdo and mdo emulsion in automotive diesel engine. *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers*, 36, 2012.

- [14] N. Samec, B. Kegl, and R.W. Dibble. Numerical and experimental study of water/oil emulsified fuel combustion in a diesel engine. *Fuel*, 81(16) :2035 – 2044, 2002.
- [15] H. Watanabe, T. Harada, Y. Matsushita, H. Aoki, and T. Miura. The characteristics of puffing of the carbonated emulsified fuel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(15) :3676 – 3684, 2009.
- [16] H. Watanabe, Y. Suzuki, T. Harada, Y. Matsushita, H. Aoki, and T. Miura. An experimental investigation of the breakup characteristics of secondary atomization of emulsified fuel droplet. *Energy*, 35(2) :806 – 813, 2010.
- [17] J. Shinjo, J. Xia, L.C. Ganippa, and A. Megaritis. Physics of puffing and microexplosion of emulsion fuel droplets. *Physics of Fluids*, 26(10) :103–302, 2014.
- [18] E. Mura, R. Calabria, V. Califano, P. Massoli, and J. Bellettre. Emulsion droplet micro-explosion : Analysis of two experimental approaches. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 56 :69 – 74, 2014.
- [19] O. Moussa, D. Tarlet, P. Massoli, and J. Bellettre. Parametric study of the micro-explosion occurrence of w/o emulsions. *International Journal of Thermal Sciences*, 133 :90 – 97, 2018.
- [20] V. Califano, R. Calabria, and P. Massoli. Experimental evaluation of the effect of emulsion stability on micro-explosion phenomena for water-in-oil emulsions. *Fuel*, 117 :87 – 94, 2014.
- [21] Y. Suzuki, T. Harada, H. Watanabe, M. Shoji, Y. Matsushita, H. Aoki, and T. Miura. Visualization of aggregation process of dispersed water droplets and the effect of aggregation on secondary atomization of emulsified fuel droplets. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2) :2063 – 2070, 2011.
- [22] P. Lavieille, F. Lemoine, G. Lavergne, and M. Lebouché. Evaporating and combusting droplet temperature measurements using two-color laser-induced fluorescence. *Experiments in fluids*, 31(1) :45–55, 2001.
- [23] P. Brochette. Émulsification Élaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur Cosmétiques. Génie des procédés*, 2 :J2150–1, 1999.
- [24] J. Bibette, F. Leal-Calderon, and P. Poulin. Emulsions : basic principles. *Reports on Progress in Physics*, 62(6) :969–1033, 1999.
- [25] P. Becher. *Emulsions : theory and practice*. American Chemical Society, 2001.
- [26] J-M. Galindo-Alvarez. *Étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux*. PhD thesis, 2008. Université de Lorraine.
- [27] D. Myers. *Surface, interface, and colloids*. Wiley, New York, 1999.
- [28] T.G. Mason, J.N. Wilking, K. Meleson, and C.B. Chang. Nanoemulsion : formation, structure and physical properties. *Journal Of Physics : Condensed Matter*, 19(7) :079001, 2007.
- [29] P. Grace. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6) :225–277, 1981.

- [30] R. Pichot. *Stability and Characterisation of Emulsions in the presence of Colloidal Particles and Surfactants*. PhD thesis, 2011. University of Birmingham.
- [31] T. Palermo. Le phénomène de coalescence. Étude bibliographique. *Institut Français de Pétrole*, 46(3) :325–360, 1991.
- [32] J. Legrand and J-C. Sabonnadière. *Emulsions alimentaires et foisonnement*. Hermes Science Publications, 2013.
- [33] E. Ruckenstein and J.C. Chi. Conditions for the size spectrum of aerosols to be self-preserving. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(3) :508 – 518, 1975.
- [34] J. Poré. *Emulsions, micro-émulsion, émulsions multiples*. Éditions techniques des industries des Corps gras, 1992.
- [35] H. Schubert and R. Engel. Product and formulation engineering of emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(9) :1137–1143, 2004.
- [36] A. Belkadi, D. Tarlet, A. Montillet, J. Bellettre, and P. Massoli. Water-in-oil emulsification in a microfluidic impinging flow at high capillary numbers. *International Journal of Multiphase Flow*, 72 :11 – 23, 2015.
- [37] A. Belkadi, D. Tarlet, A. Montillet, J. Bellettre, and P. Massoli. Study of two impinging flow microsystems arranged in series. application to emulsified biofuel production. *Fuel*, 170(15) :185 – 196, 2016.
- [38] M. Nakajima, M.A. Neves, and I. Kobayashi. Recent developments on emulsification techniques : Formulation of nanoscale antioxidant food materials. *Japan Science and Technology Agency*, 11-12 October 2010.
- [39] K. Urban, G. Wagner, D. Schaffner, D.Röglin, and J.Ulrich. Rotor-stator and disc systems for emulsification processes. *Chemical Engineering and Technology*, 29(1) :24–31, 2018.
- [40] J. Weiss. Emulsion processing - homogenization. *Food Structure and Functionality Laboratories*, 2008.
- [41] S.M. Joscelyne and G. Tragardh. Membrane emulsification - a literature review. *Journal of Membrane Science*, 169 :107–117, 2000.
- [42] G. De Luca and E. Drioli. Force balance conditions for droplet formation in cross-flow membrane emulsifications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294 :436–448, 2006.
- [43] K. Suzuki, I. Shuto, and Y. Hagura. Characteristics of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions. *Food Science and Technology International*, 2 :43–47, 1996.
- [44] G.T. Vladisavljevi and H. Schubert. Influence of process parameters on droplet size distribution in spg membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets. *Journal of Membrane Science*, 225(12) :15–23, 2003.
- [45] H. Richard and G.T. Vladisavljevic. *Formulation by Membrane Emulsification*. Springer Berlin Heidelberg.
- [46] E. Piacentini, E. Drioli, and L. Giorno. Membrane emulsification technology : Twenty-five years of inventions and research through patent survey. *Journal of Membrane Science*, 468 :410 – 422, 2014.

- [47] B. Abismail, J.P. Canselier, A.M. Wilhelm, H. Delmas, and C. Gourdon. Emulsification by ultrasound : drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*, 6(1) :75–83, 1999.
- [48] A. Patist and D. Bates. Ultrasonic innovations in the food industry : From the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(12) :147–154, 2008.
- [49] M. Jafari, Y. He, and B. Bhandari. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques. *Journal of Food Engineering*, 82(4) :478–488, 2007.
- [50] P.H. Li and B.H. Chang. Process optimization and stability of dlimonene-in-water nanoemulsions prepared by ultrasonic emulsification using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1) :192–197, 2012.
- [51] S. Kentish, T. Wooster, M. Ashokummar, S. Balachandran, R. Mawson, and L. Simons. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(2) :170–175, 2008.
- [52] W. Li, T.S.H. Leong, M. Ashokkumar, and G.J.O. Martin. A study of the effectiveness and energy efficiency of ultrasonic emulsification. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(1) :86–96, 2018.
- [53] A. Belkadi. *Étude expérimentale du fractionnement liquide-liquide en micro-canaux pour la production en continu de biodiesels émulsionnés*. PhD thesis, 2015. Université de Nantes.
- [54] K. Nakagawa, S. Iwamoto, M. Nakajima, A. Shono, and K. Satoh. Microchannel emulsification using gelatin and surfactant-free coacervate microencapsulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(1) :198–205, 2004.
- [55] I. Kobayashi, N. Mitsutoshi, N. Hiroshi, K. Yuji, S. Atsushi, and S. Kazumi. Preparation of micron-scale monodisperse oil-in-water microspheres by microchannel emulsification. *Journal of the american oil chemists' society*, 78(8) :797–802, 2001.
- [56] J. Sivasamy, T.N. Nguyen, and T.H.L. Kao. An investigation on the mechanism of droplet formation in a microfluidic t-junction. *Microfluidics and Nanofluidics*, 11(1) :1–10, 2011.
- [57] P. Guillot, A. Colin, and A. Ajdari. Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds number in various geometries. *Physical Review*, 78, 2008.
- [58] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, and H.A. Stone. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic t-shaped junction. *Journal of Fluid Mechanics*, 595 :141–161, 2008.
- [59] C. Cramer, P. Fischer, and E.J. Windhab. Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chemical Engineering Science*, 59 :3045–3058, 2004.
- [60] A.S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H.A. Stone, and D.A. Weitz. Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams. *Physical review letters*, 99(9-31) :141–161, 2007.
- [61] F. Guimberteau and F. Leal-Calderon. Granulométrie des émulsions de bitume. *Bulletin-laboratoires des Ponts et Chaussées*, 222 :13–22, 1999.
- [62] P.F. Luckham and M.A. Ukeje. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, pages 347–356, 1999.

- [63] A. Boualem. *Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne*. PhD thesis, 2016. Université d'Orléans.
- [64] V. Hackley and F.C. Ferraris. *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology*. National Institute of Standards and Technology, 2001.
- [65] W.H. Coulter. Means for counting particles suspended in a fluid, 1953. US Patent 2656508.
- [66] R.W. Lines. The electrical sensing zone method (the coulter principle). In *Particle Size Analysis*, pages 350–373. The Royal Society of Chemistry, 1992.
- [67] K. Willeke and B.Y.H. Liu.
- [68] R. Xu. *Particle Characterization : Light Scattering Methods*. Springer Netherlands,.
- [69] D. Tarlet, E. Mura, C. Josset, J. Bellettre, C. Allouis, and P. Massoli. Distribution of thermal energy of child-droplets issued from an optimal micro-explosion. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pages 1043–1054, 2014.
- [70] P. Sherman. The viscosity of emulsions. *Rheologica Acta*, pages 74–82, 1962.
- [71] M. Farah, R. Oliveira, J. Caldas, and K. Rajagopal. Viscosity of water-in-oil emulsions : Variation with temperature and water volume fraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pages 169–184, 2005.
- [72] G.I. Taylor. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London.*, 138(834) :41–48, 1932.
- [73] *Correlations for predicting Viscosity of W/O-Emulsions based on North Sea Crude Oils*. Society of Petroleum Engineers, 1995. 28968.
- [74] R. Eötvös. Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen. *Annalen der Physik*, 263(3) :448–459, 1886.
- [75] C.T. Avedisian and I. Glassman. Superheating and boiling of water in hydrocarbons at high pressures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pages 695–706, 1981.
- [76] J.G. Eberhart, W. Kremsner, and M. Blander. Metastability limits of superheated liquids : bubble nucleation temperatures of hydrocarbons and their mixtures. *Journal of Colloids and Interfacial Science*, pages 369–378, 1975.
- [77] O. Bonnefoy. *Ecoulements polyphasiques (introduction)*. Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [78] S.I. Rubinow and J.B. Keller. The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 11 :447–459, 1961.
- [79] A. Einstein. *Investigations on the theory of the brownian movement*. Dover Publications, 1956.
- [80] F. Richard. *The Feynman Lectures on Physics*. Addison Wesley Longman, 1970.
- [81] F. Pigeonneau. *Modélisation et calcul numérique des collisions de gouttes en écoulements laminaires et turbulents*. PhD thesis, 1998. Thèse de doctorat, Paris VI.
- [82] A. Khan, P. Redelius, and N. Kringos. Toward a new experimental method for measuring coalescence in bitumen emulsions : A study of two bitumen droplets. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, pages 228–240, 2016.

- [83] J.D. Paulsen, R. Carmigniani, A. Kannan, J.C. Burton, and R.S. Nagel. Coalescence of bubbles and drops in an outer fluid. *Nature communications*, 5 :3182, 2014.
- [84] A.K. Chester. Modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions : a review of current understanding. *Chemical Engineering Research and Design*, pages 259–270, 1991.
- [85] C.V. Rondon. *Etude des mécanismes de libération d'actifs nanodispersés : application au traitement de puits*. PhD thesis, 2010. Université de Bordeaux I.
- [86] B. Poulligny, K. Pays, J. Giermanska-Kahn, J. Bibette, and F. Leal-Calderon. Double emulsions : how does release occur? *Journal of Controlled Release*, 79 :193–205, 2002.
- [87] J.D. Paulsen, J.C. Burton, R.S. Nagel, S. Appathurai, M.T. Harris, and O.A. Basaran. The inexorable resistance of inertia determines the initial regime of drop coalescence. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(18) :6857–6861, 2012.
- [88] J.D. Paulsen. Approach and coalescence of liquid drops in air. *Physical Review E*, 88 :063010, 2013.
- [89] L. Richard. Lehrbuch der allgemeinen Chemie, von W. Ostwald. ii. band. 2. teil : Verwandtschaftslehre. 1. lieferung. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 15(1) :239–239, 1897.
- [90] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 19 (1–2) : 35–50, 19(1-2), 1961.
- [91] J. Jiao and D.J. Burgess. Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of Colloids and Interface Science*, 264(2) :509 – 516, 2003.
- [92] C. Larpent. Tensioactifs). In *Techniques de l'ingénieur*. 1995. K342 :1–15.
- [93] D. McClements. *Food emulsions : principles, practice and techniques*). CRC Press, 2005.
- [94] G. Jérôme. Importance des corps gras dans le domaine des tensioactifs. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(2-3) :178–186, 2006.
- [95] E. Windhab, M. Dressler, K. Feigl, P. Fischer, and D. Megiasalguacil. Emulsion processing - from single-drop deformation to design of complex processes and products. *Chemical Engineering Science*, 60 :2101–2113, 2005.
- [96] J. Davies. A quantitative kinetic theory of emulsion type. In *Proc. 23rd International Symposium on Distributed Computing*, volume 1, pages 426–428. 1957.
- [97] P. Haw. *The HLB system*. 2004.
- [98] M.J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley Interscience, 1989.
- [99] K. Babu, N.K. Maurya, A. Mandal, and V.K. Saxena. Synthesis and characterization of sodium methyl ester sulfonate for chemically-enhanced oil recovery. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32 :795 – 803, 2015.
- [100] V.M. Ivanov and P.I. Nefedov. *Experimental Investigation of the Combustion Process of Natural and Emulsified Liquid Fuels*. NASA technical translation. Published for the NASA, and the National Science Foundation, 1965.

- [101] A.M. Ithnin, H. Noge, A.K. Hasannuddin, and W. Jazair. An overview of utilizing water-in-diesel emulsion fuel in diesel engine and its potential research study. *Journal of the Energy Institute*, 87(4) :273–288, 2014.
- [102] Y. Khan, Z.A. AbdulKarim, F.Y. Hagos, A.R.A. Aziz, and I.M. Tan. Current trends in water-in-diesel emulsion as a fuel. *The Scientific world journal*. Article ID 527472.
- [103] T. Kadota and H. Yamasaki. Recent advances in the combustion of water fuel emulsion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28(5) :385–404, 2002.
- [104] O. Armas, R. Ballesteros, F.J. Martos, and J.R. Agudelo. Characterization of light duty diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel. *Fuel*, 84(8) :1011–1018, 2005.
- [105] L. Marchitto, R. Calabria, C. Tornatore, J. Bellettre, P. Massoli, A. Montillet, and G. Valentino. Optical investigations in a ci engine fueled with water in diesel emulsion produced through microchannels. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 95 :96–103, 2018.
- [106] F.Y. Hagos, A.R.A. Aziz, and I.M. Tan. Water-in-diesel emulsion and its micro-explosion phenomenon-review. *Communication Software and Networks (ICCSN)*, pages 314–318, 2011.
- [107] D. Jakubczyk, M. Kolwas, G. Derkachov, K. Kolwas, and M. Zientara. Evaporation of micro-droplets : the radius-square-law revisited. *Acta Physica Polonica*, pages 709–716, 2012.
- [108] B.D. Shaw, I. Aharon, D. Lenhart, D.L. Dietrich, and F.A. Williams. Spacelab and drop-tower experiments on combustion of methanol/dodecanol and ethanol/dodecanol mixture droplets in reduced gravity. *Combustion Science and Technology*, 167(1) :29–56, 2001.
- [109] T.Y. Liu, Q.P. Wu, B.Q. Sun, and F.T. Han. Microgravity level measurement of the beijing drop tower using a sensitive accelerometer. *Nature*, 6, 2016.
- [110] J. Blum and G. Wurm. Experiments on sticking, restructuring, and fragmentation of preplanetary dust aggregates. *Microgravity-Science and Technology*, 13 :29–34, 2001.
- [111] T. Konemann. A freely falling magneto-optical trap drop tower experiment. *Applied Physics B*, 89 :431–438, 2007.
- [112] L.R. Villegas. *Simulation numérique directe de l'effet Leidenfrost*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat, Toulouse.
- [113] B. Sobac, A. Rednikov, S. Dorbolo, and P. Colinet. Chapter 7 : Leidenfrost drops. In *Droplet Wetting and Evaporation*, pages 85 – 99. Academic Press, Oxford, 2015.
- [114] A.B. Wang, C.H. Lin, and C.C. Chen. The critical temperature of dry impact for tiny droplet impinging on a heated surface. *Physics of Fluids*, 12 :1622–1625, 2000.
- [115] A.L. Biance, C. Clanet, and D. Quéré. Leidenfrost drops. *Physics of Fluids*, 15 :1632–1637, 2003.
- [116] M. Gradeck, N. Seiler, P. Ruyer, and D. Maillet. Heat transfer for Leidenfrost drops bouncing onto a hot surface. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 47 :14–25, 2013.

- [117] F. Priego-Capote and L. De Castro. Ultrasound-assisted levitation : lab-on-drop. *Trends in Analytical Chemistry*, 25 :856–867, 2006.
- [118] M. El Mekki-Azzouzi. *Etude expérimentale de l'eau et de solutions aqueuses métastables : Implications pour le milieu naturel*. PhD thesis, 2010. Thèse de doctorat, Orléans.
- [119] P.G. Debenedetti. *Metastable liquids*. Princeton University Press, 1996.
- [120] C.K. Law. A model for the combustion of oil/water emulsion droplet. *Combustion Science and Technology*, 17 :29–38, 1977.
- [121] F. Caupin and S. Balibar. Cavitation pressure in liquid helium. *Physique Review B*, 64, 2001.
- [122] R.E. Apfel. The tensile strength of liquids. *Scientific American*, 227(6) :58–71, 1972.
- [123] V.P. Skripov and P.A. Pavlov. Explosive boiling of liquids and fluctuation nucleus formation. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 8(4) :540–545, 1970.
- [124] P. Papon and J. Leblond. *Thermodynamique des états de la matière*. T.Herman ed., 1990.
- [125] J.W.P. Schmelzer. *Phases, Phase Transitions, And Nucleation Theory*. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2002.
- [126] Y. Lida and K. Okuyama. Boiling nucleation on a very small film heater subjected to extremely rapid heating. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(3) :2771–2780, 1994.
- [127] G.J. Brereton, R.J. Crilly, and J.R. Spears. Nucleation in small capillary tubes. *Chemical Physics*, 230 :253–265, 1998.
- [128] L. Farkas. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten dämpfen. *International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, 125(1) :236–242, 1927.
- [129] R. Becker and W. Doring. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8) :719–752, 1935.
- [130] H. Watanabe, Y. Suwa, Y. Matsushita, Y. Morozumi, H. Aoki, S. Tanno, and T. Miura. Spray combustion simulation including soot and soot formation. *Energy Conversion and Management*, 48 :2077–2089, 2007.
- [131] J. Zeldovich. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions : Acta. *Physico-chem*, 400 :401, 1946.
- [132] J-M. Commandre. *Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie*. PhD thesis, 2002. Thèse de doctorat, Toulouse.
- [133] A.R.P. Kumar, K. Annamalai, S.R. Premkartikkumar, and N.S. Senthur. Effect of emulsified fuel on performance and emission characteristics in di diesel engine. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 7 :215–218, 01 2015.
- [134] N.K. Singh. Experimental investigations of diesel emulsions as fuel in small direct injection compression ignition engines. *MIT International journal of mechanical engineering*, 2(1) :39–44, 2012.

- [135] A. Sjogren. Burning of water-in-oil emulsions. *16th International Symposium on Combustion*, pages 297–305, 1977.
- [136] E.G. Madsin and M.W. Thring. Combustion of single droplets of liquid fuel. *Journal of the Institute Fuel*, 35 :251–260, 1962.
- [137] N.J. Marrone, I.M. Kennedy, and F.L. Dryer. Coke formation in the combustion of isolated heavy oil droplets. *Combustion Science and Technology*, 36(3-4) :149–170, 1984.
- [138] D.L. Urban, S.P.C. Huey, and F.L. Dryer. Evaluation of the coke formation potential of residual fuel oils. *Symposium (International) on Combustion*, 24(1) :1357 – 1364, 1992. Twenty-Fourth Symposium on Combustion.
- [139] R. Villasenor and F. Garcia. An experimental study of the effects of asphaltenes on heavy fuel oil droplet combustion. *Fuel*, 78(8) :933 – 944, 1999.
- [140] R. Ochoterena, A. Lif, M. Nydén, S. Andersson, and I. Denbratt. Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels. *Fuel*, 89(1) :122 – 132, 2010.
- [141] X. Zhang, T. Li, B. Wang, and Y. Wei. Superheat limit and micro-explosion in droplets of hydrous ethanol-diesel emulsions at atmospheric pressure and diesel-like conditions. *Energy*, 154 :535 – 543, 2018.
- [142] W.B. Fu, L.Y. Hou, L. Wang, and F.H. Ma. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water. *Fuel Processing Technology*, 79(2) :107 – 119, 2002.
- [143] E. Mura, P. Massoli, C. Josset, K. Loubar, and J. Bellettre. Study of the micro-explosion temperature of water in oil emulsion droplets during the Leidenfrost effect. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 43 :63 – 70, 2012. Seventh Mediterranean Combustion Symposium.
- [144] M.Y. Khan, Z.A. AbdulKarim, A.R.A. Aziz, and I.M. Tan. Experimental study on influence of surfactant dosage on micro explosion occurrence in water in diesel emulsion. In *Advances in Heat Transfer, Flow Engineering and Energy Installations*, volume 819 of *Applied Mechanics and Materials*, pages 287–291. Trans Tech Publications, 2016.
- [145] H. Nam. *An experimental investigation of microexplosion in emulsified vegetable-methanol blend*. PhD thesis, 2012. Texas A&M University, USA.
- [146] M.Y. Khan, Z.A. AbdulKarim, A.R.A. Aziz, and I.M. Tan. Experimental investigation of microexplosion occurrence in water in diesel emulsion droplets during the Leidenfrost effect. *Energy and Fuels*, 28(11) :7079–7084, 2014.
- [147] C.T. Avedisian and M. Fatehi. An experimental study of the leidenfrost evaporation characteristics of emulsified liquid droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 31(8) :1587 – 1603, 1988.
- [148] H. Yamasaki, M. Tsue, and T. Kadota. Combustion and evaporation of emulsified fuels (effect of fuel properties on the onset of microexplosion). *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B*, 61 :1195–1200, 1995.
- [149] H. Yamasaki, M. Tsue, and T. Kadota. Evaporation and combustion of emulsified fuel : Onset of microexplosion. *JSME International Journal Series B*, 36(4) :677–681, 1993.

- [150] C.H. Wang and C.K. Law. Microexplosion of fuel droplets under high pressure. *Combustion and Flame*, 59(1) :53 – 62, 1985.
- [151] S.R. Gollahalli, M.L. Rasmussen, and S.J. Moussavi. Combustion of drops and sprays of no. 2 diesel oil and its emulsions with water. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1) :349 – 360, 1981. Eighteenth Symposium (International) on Combustion.
- [152] S.R. Gollahalli. An experimental study of the combustion of unsupported drops of residual oils and emulsions. *Combustion Science and Technology*, 19(5-6) :245–250, 1979.
- [153] I. Jeong, K. Lee, and J. Kim. Characteristics of auto-ignition and micro-explosion behavior of a single droplet of water-in-fuel. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 22(1) :148–156, 2008.
- [154] Y. Morozumi and Y. Saito. Effect of physical properties on microexplosion occurrence in water-in-oil emulsion droplets. *Energy & Fuels*, 24(3) :1854–1859, 2010.
- [155] E. Nowak, N. Kovalchuk, Z. Che, and M.J.H. Simmons. Effect of surfactant concentration and viscosity of outer phase during the coalescence of a surfactant-laden drop with a surfactant-free drop. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 505 :124–131, 2016.
- [156] F. Blanchette, L. Messio, and J.W.M. Bush. The influence of surface tension gradients on drop coalescence. *Physics of Fluids*, 21(7) :072107, 2009.
- [157] M. Tsue, T. Kadota, H. Yamasaki, and H. Hamaya. Combustion behavior of an emulsified fuel droplet under high pressure conditions. *International Symposium on Combustion and Energy Utilization*, pages 378–383, 1995.
- [158] M. Tsue, T. Kadota, H. Yamasaki, and H. Hamaya. Effect of ambient pressure on combustion behavior of an emulsified fuel droplet. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 62 :3488–3493, 1996.
- [159] H. Tanaka, T. Kadota, D. Segawa, S. Nakaya, and H. Yamasaki. Effect of ambient pressure on micro-explosion of an emulsion droplet evaporating on a hot surface. *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*, 49(4) :1345–1350, 2006.
- [160] H. Kim, J. Won, and S.W. Baek. Evaporation of a single emulsion fuel droplet in elevated temperature and pressure conditions. *Fuel*, 226 :172–180, 2018.
- [161] E. James-Davis and G. Schweiger. *The airborne microparticle : its physics, chemistry, optics, and transport phenomena*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [162] G. Mie. Beiträge zur optik trfiber Medien, speziell kolloidaler Metallbsungen. *Annals of Physics*, 25 :377–445, 1908.
- [163] P. Debye. Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material. *Annals of Physics*, 30 :7–136, 1909.
- [164] H.C. Van de Hulst. Light scattering by small particles. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 84(360) :198–199, 1958.
- [165] C.V. Raman. A new radiation. *Indian Journal physics*, 2 :387–398.

- [166] F. LaPlant, G. Laurence, and D. Ben-Amotz. Theoretical and experimental uncertainty in temperature measurement of materials by Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 50(8) :1034–1038, 1996.
- [167] M. Schreiner, M. Strlic, and R. Salimbeni. *Handbook on the Use of Laser in Conservation and Conservation Science*. Brussels, belgium edition.
- [168] A. Lo. *Diffusion Raman spontanée pour la combustion turbulente et les plasmas*. PhD thesis, 2014. Université de Rouen.
- [169] F. Durst and M. Zaré. Laser doppler measurements in two-phase flows. In *The accuracy of flow measurements by laser Doppler methods*, pages 403–429, 1976.
- [170] J.H. Kim and C.S. Lee. Hydrodynamic effects on spectroscopic water detection in gasoline pipe flow. *Energies*, 7(6) :3810–3822, 2014.
- [171] S. Aruna. *Evaluation of emulsification kinetics of oil in water*. PhD thesis, 2009. University of Lisbon.
- [172] M. Wille, G. Langer, and U. Werner. PDA measurement of drop size distribution for liquid-liquid dispersing in agitated tanks. *Chemical Engineering & Technology*, 24(5) :475–479, 2001.
- [173] J.D. Pena-Carillo. *Etude expérimentale du transfert paroi/fluide dans le cas d'un écoulement vertical vapeur/gouttes dans une géométrie tubulaire*. PhD thesis, 2018. Université de Lorraine.
- [174] P. Izquierdo, J. Esquena, T.F. Tadros, C. Dederen, M.J. Garcia, N. Azemar, and C. Solans. Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir*, 18(1) :26–30, 2002.
- [175] A. Rawle. Basic principles of particle size analysis. Technical report, Malvern Instruments Limited.
- [176] S. Markovic and Z. Stojanovic. Determination of particle size distributions by laser diffraction. *Technics - New Materials*, 21 :11–20, 2012.
- [177] J. Sjöblom. *Encyclopedic handbook of Emulsion technology*. Marcel dekker, inc edition.
- [178] O. Holt, O. Sither, J. Sjoblom, S.S. Dukhin, and N.A. Mishchuk. Video enhanced microscopic investigation of reversible brownian coagulation in dilute oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 123-124 :195 – 207, 1997.
- [179] F. Lemoine and G. Castanet. Temperature and chemical composition of droplets by optical measurement techniques : a state-of-the-art review. *Experiments in fluids*, 54(7) :1572, 2013.
- [180] F. LaPlant and D. Ben-Amotz. Design and construction of a microscope-based raman system. *Review of scientific instruments*, 66(6) :3537–3544, 1995.
- [181] T. Müller and V. Beushausen. 1d spontaneous Raman scattering for comprehensive 2d spray characterization. ICLASS, Pasadena, CA, USA, 2000.
- [182] T. Muller, G. Grunefeld, and V. Beushausen. High-precision measurement of the temperature of methanol and ethanol droplets using spontaneous Raman scattering. *Applied Physics B*, 70(1) :155–158, 2000.

- [183] G. Castanet, P. Lavieille, M. Lebouché, and F. Lemoine. Measurement of the temperature distribution within monodisperse combusting droplets in linear streams using two-color laser-induced fluorescence. *Experiments in Fluids*, 35(6) :563–571, 2003.
- [184] R.S. Volkov and P.A. Strizhak. Using planar laser induced fluorescence to explore the mechanism of the explosive disintegration of water emulsion droplets exposed to intense heating. *International Journal of Thermal Sciences*, 127 :126 – 141, 2018.
- [185] P. Lavieille, F. Lemoine, G. Lavergne, J.F. Virepinte, and M. Lebouché. Temperature measurements on droplets in monodisperse stream using laser-induced fluorescence. *Experiments in Fluids*, 29(5) :429–437, 2000.
- [186] P. Lavieille. *Etude expérimentale du comportement aérothermique de gouttes en écoulement réactif ou non par utilisation de la fluorescence induite par laser à deux couleurs*. PhD thesis, Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2001.
- [187] A. Delconte. *Fluorescence induite par laser multibande appliquée à la mesure de température dans les milieux complexes*. PhD thesis, 2009. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [188] G. Castanet, T. Tiénart, and F. Lemoine. Dynamics and temperature of droplets impacting onto a heated wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(3-4) :670–679, 2009.
- [189] M. Wolff, A. Delconte, F. Schmidt, P. Gucher, and F. Lemoine. High-pressure diesel spray temperature measurements using two-colour laser-induced fluorescence. *Measurement Science and Technology*, 18(3) :697, 2007.
- [190] V. Deprédurand, P. Miron, A. Labergue, M. Wolff, G. Castanet, and F. Lemoine. A temperature-sensitive tracer suitable for two-colour laser-induced fluorescence thermometry applied to evaporating fuel droplets. *Measurement Science and Technology*, 19(10) :105–403, 2008.
- [191] A. Labergue, A. Delconte, G. Castanet, and F. Lemoine. Study of the droplet size effect coupled with the laser light scattering in sprays for two-color lif thermometry measurements. *Experiments in fluids*, 52(5) :1121–1132, 2012.
- [192] P. Lavieille, F. Lemoine, M. Lebouché, and G. Lavergne. Mesure de la température de gouttelettes en combustion par fluorescence induite par laser à deux couleurs : résultats préliminaires et perspectives. *Comptes Rendus De L'Académie Des Sciences, série 2 Fascicule B*, 329 :557–564, 08 2001.
- [193] H. Pauwels. Evaluation de traceurs artificiels pour l'étude du transport de solutés dans les eaux souterraines, 1995. Rapport du BRGM R 38323, BRGM.
- [194] P. Lavieille, A. Delconte, D. Blondel, M. Lebouché, and F. Lemoine. Non-intrusive temperature measurements using three-color laser-induced fluorescence. *Experiments in fluids*, 36(5) :706–716, 2004.
- [195] M. Kunihide and M. Itaru. The behavior of a water droplet on heated surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(5) :781 – 791, 1984.
- [196] Y. Khan, Z.A. AbdulKarim, F.Y. Hagos, A.R.A. Aziz, and I.M. Tan. Current trends in water-in-diesel emulsion as a fuel. *The Scientific world journal*. Article ID 527472.

- [197] S. Gibout, M. Strub, and J.P. Dumas. Estimation of the nucleation probability in emulsions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47 :63–74, 2004.
- [198] J.W. Lichtman and J. Conchello. Fluorescence microscopy. *Nature methods*, 2(12) :910, 2005.
- [199] C. Ledier. *Application de la LIF de molécules aromatiques au dosage de carburants fossiles et biocarburants*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2011.
- [200] Matlab R2016b. *Image Processing Toolbox*. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2016.
- [201] G.T. Fechner. Elements of psychophysics, transl. *HE Alder*. New York : Holt, Rinehart, and Wilson, 1860.
- [202] A.A. Michelson. *Studies in optics*. Courier Corporation, 1995.
- [203] A.M. McIvor. Background subtraction techniques. *Processing of Image and Vision Computing*, 4 :3099–3104, 2000.
- [204] S.M. Desa and Q.A. Salih. Image subtraction for real time moving object extraction. In *Proceedings. International Conference on Computer Graphics, Imaging and Visualization, 2004. CGIV 2004.*, pages 41–45. IEEE, 2004.
- [205] P. KaewTraKulPong and R. Bowden. An improved adaptive background mixture model for real-time tracking with shadow detection. In *Video-based surveillance systems*, pages 135–144. Springer, 2002.
- [206] P.V.C. Hough. Machine analysis of bubble chamber pictures. In *Conf. Proc.*, volume 590914, pages 554–558, 1959.
- [207] R. Duda and P.E. Hart. Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures. Technical report, Sri international Menlo Park CA Artificial intelligence center, 1971.
- [208] H. Sugita, I. Matsunaga, N. Yanagisawa, and T. Komai. Analysis on thermal decomposition behavior of fluorescein using first-order reaction rate equation. *Shigen-to-Sozai*, 122(3) :101–106, 2006.
- [209] F. Lemoine, Y. Antoine, M. Wolff, and M. Lebouché. Simultaneous temperature and 2d velocity measurements in a turbulent heated jet using combined laser-induced fluorescence and lda. *Experiments in Fluids*, 26(4) :315–323, 1999.
- [210] G. Castanet, P. Lavieille, F. Lemoine, M. Lebouché, A. Atthasit, Y. Biscos, and G. Lavergne. Energetic budget on an evaporating monodisperse droplet stream using combined optical methods : Evaluation of the convective heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(25) :5053 – 5067, 2002.
- [211] G. Castanet, M. Lebouché, and F. Lemoine. Heat and mass transfer of combusting monodisperse droplets in a linear stream. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(16) :3261 – 3275, 2005.

# Annexes

## Annexe A : Accès aux vidéos



FIGURE 4.30 – QR code permettant d'accéder aux vidéos

Afin de pouvoir accéder aux vidéos, il est nécessaire de télécharger une application pouvant lire les QR codes que l'on peut trouver gratuitement sur le Play Store ou l'App store.

## Annexe B : Algorithme de mesure des tailles de gouttes dispersées

```
1 clear all;close all;clc
2 %Etape 1 : Detection de toutes les images de type "tiff". Le
    nom des images et leurs nombres sont stockes respectivement
    dans les variables "nom" et "Nf".
3 nom = '14-02-18 v1';
4 filelist=dir([nom '*.tif']);
5 Nf=length(filelist);
6 radii=zeros(5000,5000);
7 centers=zeros(5000,5000);
8 %Etape 2 : Utilisation d'une boucle qui traite successivement
    toutes les images du repertoire
9 for i=1:Nf
10     im1 = imread([filelist(i).name]);
11 %Etape 3 : Pour chaque iteration, l'image concernee est
    affectee a la variable "im1"
12
13 %Traitement 1
14 alpha=0.3
15 Bg = imgaussfilt3(im1,10);
16 im2 = im1-alpha*Bg;
17 im3=imadjust(im2);
18 %Traitement 2
19 alpha=0.3
20 Bg = imgaussfilt3(im1,10);
21 im2 = im1-alpha*Bg;
22 im3=bitshift(im2);
23 %Traitement 3
24 alpha=0.3
25 im1 = max(max(im1)) - im1;
26 Bg = imopen(im1,strel('disk',7));
27 im2 = imadjust(im1);
28 im3 = im1 > alpha*mean(mean(im1));
29 %Etape 4 : L'image est traitee grace aux diverses methodes
    precedemment enoncees. Trois configurations peuvent etre
    utilisees. "alpha" est le parametre seuil que nous pouvons
    faire varier pour accentuer le filtre.
30
31 [cent1,rad1]=imfindcircles(im3,[0.5 20],'ObjectPolarity','
    bright',0.97);
32 [cent2,rad2]=imfindcircles(im3,[21 60],'ObjectPolarity','bright
    ',0.94);
```

```

33 [cent3,rad3]=imfindcircles(im3,[60 99], 'ObjectPolarity', 'bright
    ',0.90);
34 %Etape 5 : Apres le traitement d'image, la fonction
    imfindcircles permet de detecter les formes circulaires
    brillantes dans un fond sombre. Les valeurs de rayons et
    coordonnees du centre sont stockees dans les variables cent_i
    et rad_i.
35
36 hold on
37 figure,
38 imshow(im3);
39 viscircles(centers, radii);
40 hold off
41 %Etape 6: Visualisation des cercles identifes directement sur l
    'image traitee. Cette etape n'est pas systematique.
42
43 radii(i)=vertcat(rad1, rad2, rad3);
44 centers(i)=vertcat(cent1, cent2, cent3);
45 %Etape 7: Concatenation verticale des resultatls obtenus
46 end
47
48 filename='evol_taille.xlsx';
49 xlswrite(filename,time, centers, radii);
50 %Etape 8: Apres visulaisation (et validation) des images, les
    resultatls sont enregistres dans un fichier excel plus un
    traitement plus approfondi

```

## Annexe C : Conception de la cuve pressurisée

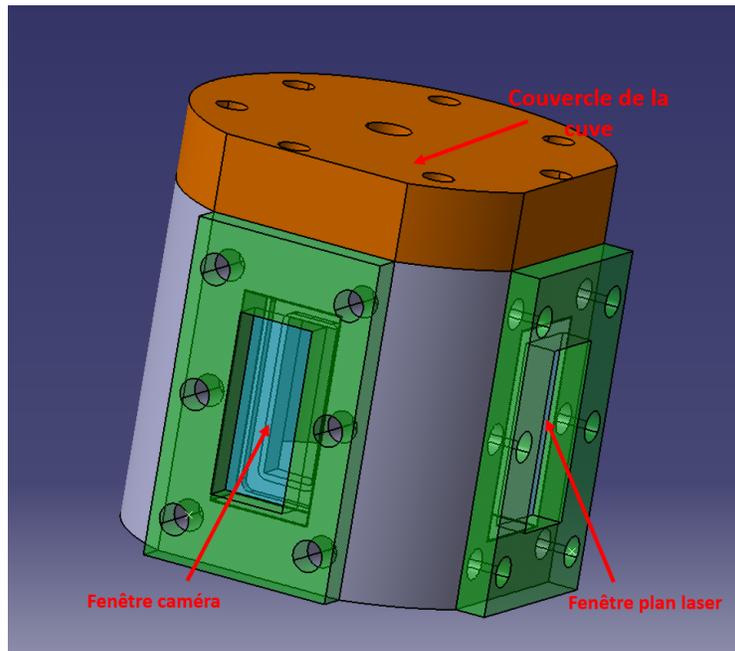


FIGURE 4.31 – Schéma 3D de la cuve pressurisée

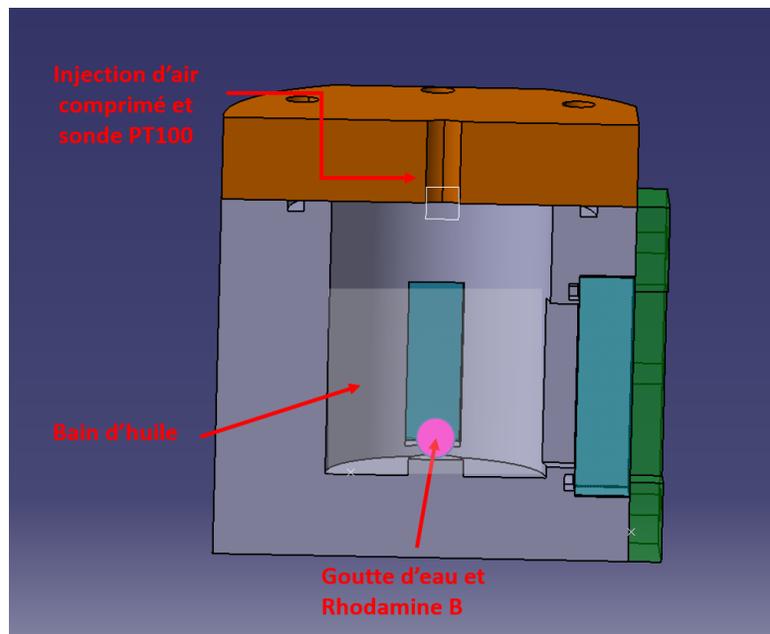


FIGURE 4.32 – Coupe transversale la cuve pressurisée

# Annexe D : Algorithme de mesure de la température des gouttes dispersées

## Extraction et stockage des images brutes

```
1 clear all;close all;clc
2 %Etape 1 : Detection de toutes les images de type "tiff". Le
    nom des images et leurs nombres sont stockes respectivement
    dans les variables "nom" et "Nf". Initialisation de la
    variable video.
3 nom = '14-02-18 v1';
4 filelist=dir([nom '*.tif']);
5 Nf=length(filelist);
6 video = zeros(Nf,234,338,2);
7
8 %Etape 2 : Cette etape consiste a superposer precisement les
    deux images "At" et "Ar" correspondant aux deux
    longueurs d'onde.
9 Ar = imrotate(A(48:281,102:439),-3.6,'bilinear','crop');
10 dX = 56; dY = 284;
11 At = A(48+dY:48+dY+233,102+dX:102+dX+337);
12
13 %Etape 3 : Visualisation de la superposition. Si elle est
    satisfaisante, les valeurs de dX et dY sont retenues. L'etape
    2 et 3 sont a realiser seulement une fois.
14 image = zeros(234,338,3);
15 image(:,:,1) = Ar./(max(max(Ar)));
16 image(:,:,2) = At./(max(max(At)));
17 image(:,:,3) = 100;
18 imshow(image);
19
20
21 %Etape 4 : Utilisation d'une boucle qui traite successivement
    toutes les images du repertoire. Pour chaque iteration, l'
    image concerne est affectee a la variable "A"
22 for kf=1:Nf
23 A=imread([basedir files(kf).name]);
24
25 %Etape 5 : Extraction de "At" et "Ar"
26 Ar = imrotate(A(48:281,102:439),-3.6,'bilinear','crop');
27 dX = 56; dY = 284;
28 At = A(48+dY:48+dY+233,102+dX:102+dX+337);
29
30 %Etape 6 : Stockage des images Ar et At dans le fichier video.
```

```

    mat qui sera utilise dans le second algorithme
31 video(kf, :, :, 1) = Ar;
32 video(kf, :, :, 2) = At;
33 end

```

## Interprétation des données

```

1 clear all; close all; clc
2 %Etape 1 : Chargement du fichier video.mat contenant les images
.
3 video = load('video', 'video');
4 video = video.video;
5 image = zeros(234,338);
6
7 %Etape 2 : Les coefficients issus de la calibration sont
    affectes aux differentes variables. On definit aussi la
    fonction "fun" tel que T=fun(Rf).
8 A=-1690285.71;
9 B=11422.76;
10 K=0.000000010547831186;
11 max_r12=2.53;
12 fun = @(x) (2*A/(-B+sqrt(B*B-4*A*(-log(x./K)))))-273.15;
13
14 %Etape 3 : Utilisation d'une boucle sur toute la longueur du
    fichier video.mat
15 for i = 1:length(video(:,1,1,1));
16
17 %Etape 4 : La variable "image" represente le ratio entre les
    deux images precedemment stockees dans le fichier video. On
    considere les conditions d'existence de la fonction "fun".
18 image(:, :) = video(i, :, :, 2) ./ video(i, :, :, 1);
19 image(image<=0.01) = 0; image(image > max_r12) = 0;
20 %Etape 5 : La fonction fun est applique sur l'ensemble des
    pixels
21 for k=1:234
22     for l=1:338
23         if image(k,l)==0
24             image(k,l)=0;
25         else
26             image(k,l)=fun(image(k,l));
27         end
28     end
29 end
30 h = pcolor(image);colorbar; colormap jet
31 set(h, 'EdgeColor', 'none');

```

```

32 text(50,80,[int2str(time.*1000),' ms'],'FontSize',14);
33
34 end
35
36 %Etape 6 : Plusieurs options sont possibles : la mesure de la
      distribution de temperature sur une image donnee (Option 1),
      l'evolution temporelle de la temperature d'une goutte (Option
      2).
37
38 %Option 1
39 u = [1 2 1]';
40 v = [1 2 1];
41 Ch = conv2(u,v,image);
42 Ch2 = conv2(u,v,Ch);
43 Ch3 = conv2(u,v,Ch2);
44 imter = Ch3 < alpha .* mean(mean(Ch3));%alpha est le seuil a
      ajuster pour visualiser les gouttes d'eau
45
46 s = regionprops(imter,'centroid','Area','PixelList');
47 centroids = cat(1,s.Centroid);
48 areas = cat(1,s.Area);
49
50 hold on
51 for i = 1:length(areas)
52     if areas(i) < 5000
53         T =mean(image(sub2ind(size(image),s(i).PixelList(:,2),s(i).
          PixelList(:,1)))));
54         text(centroids(i,1),centroids(i,2),num2str(sprintf('%0.2f',T)
          ),'Color','r');
55     end
56 end
57     hold off
58
59 %Option 2
60 %Boucle sur la plage d'image ou la goutte est visible (ici
      entre 1811 et 1831
61 for i = 1811:1831
62     %La fonction fun etant deja appliquee, il suffit juste d'
      identifier manuellement une goutte d'eau (plus difficile d'
      automatiser l'identification a cause du grand nombre de
      gouttes)
63     hold on
64     imshow(image); impixelinfo;
65     [x , y]=ginput(2);
66     hold off

```

```
67
68 %x et y sont les coordonnees permettant d'identifier la goutte
    que nous voulons suivre
69 x=round(x);
70 y=round(y);
71 temp_mean(f)=mean(mean(nonzeros(image(y(1):y(2) , x(1):x(2))))
    );
72 f=f+1;
73 end
```