



**HAL**  
open science

# Amincissement et stabilité de bulles de surface

Jonas Miguet

► **To cite this version:**

Jonas Miguet. Amincissement et stabilité de bulles de surface. Physique [physics]. Université Paris 11, 2019. Français. NNT: . tel-02571421v1

**HAL Id: tel-02571421**

**<https://theses.hal.science/tel-02571421v1>**

Submitted on 12 May 2020 (v1), last revised 20 May 2020 (v2)

**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.

# Amincissement et stabilité de bulles de surface

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°564 Physique en Île de France (PIF)  
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée à Orsay, le 19/12/2019, par

**JONAS MIGUET**

## Composition du Jury :

Philippe Gondret Professeur Université Paris-Sud (Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques)	Président du jury
Stéphane Dorbolo Professeur Université de Liège (Complex and Entangled Systems from Atoms to Materials)	Rapporteur
Christophe Raufaste Maître de Conférence Université Côte d'Azur (Institut de Physique de Nice)	Rapporteur
Isabelle Cantat Professeure Université de Rennes 1 (Institut de Physique de Rennes)	Examinatrice
Emmanuelle Rio Maître de Conférence Université Paris-Sud (Laboratoire de Physique des Solides)	Directrice de thèse
Florence Rouyer Maître de Conférence Université Paris-Est (Laboratoire Navier)	Directrice de thèse
Yuan Fang Senior Scientist PepsiCo Global R&D	Invitée



# Remerciements

Les trois années écoulées ont été riches en rencontres, collaborations et autres expériences partagées dont ce manuscrit de thèse, de même que la soutenance, ne rendent pas nécessairement bien compte. Voici une tentative de combler cet écart entre mon nom qui est associé au travail et la réalité des personnes qui en ont déterminé l'accomplissement, dans leur diversité.

Je commencerai par citer Marina Pasquet, pour ton rôle décisif dans les travaux expérimentaux présentés ici, d'abord lorsque tu es arrivée au laboratoire dans le cadre de ton stage de M2. Ton arrivée a constitué un point d'inflexion dans ma thèse. Motivée au point de faire les déplacements jusqu'au laboratoire Navier, tu l'as été tout au long de notre collaboration qui s'est élargie lorsque tu as commencé ta propre thèse. Je suis très heureux d'avoir pu travailler avec toi et je te remercie pour ton implication et te souhaite le meilleur pour les travaux que tu as entrepris ces derniers mois. Je remercie également Medhi Laanite que j'ai co-encadré avec Manue et lui souhaite succès et bonheur dans ses études et par la suite.

Ma vie au Laboratoire de Physique des Solides a commencé pendant mon stage de M1 sous la direction d'Emmanuelle Rio et de Lorène Champougny. Déjà à l'époque, ça avait été pour moi un grand moment de bonheur, l'un des plus importants de mes études, dans le sillage d'une année qui n'avait pas vraiment été un long fleuve tranquille. Lorène m'a transmis ce mélange d'une rigueur intellectuelle et expérimentale et d'un enthousiasme dans la communication scientifique, que l'équipe MOUS de l'époque permettait d'autant mieux qu'elle était une petite équipe, et qui m'ont constamment inspiré depuis. Mes premières armes expérimentales dans les films liquides, mes premiers « ratés » aussi ont été réalisés à ce moment-là et ont contribué à une meilleure réussite des expériences présentées ici, notamment vis-à-vis de la purification des systèmes physicochimiques.

Mon retour au laboratoire pour la thèse a été marqué par l'accueil chaleureux des thésards de l'époque, en particulier ceux de la branche « MOUS », Emilie et Maxime. Merci à eux, on s'est bien marré et vous avez grandement contribué à mon intégration scientifique ainsi qu'à la prise en main de mon travail d'expérimentateur. J'ai rapidement commencé ma double-vie en allant une fois par semaine au laboratoire Navier, où j'ai alors rencontré Florence Rouyer qui, une chose en amenant une autre, est devenue de façon effective ma deuxième directrice de thèse. Les expériences se sont révélées difficiles, « capricieuses » en un sens, mais fructueuses au final et c'est en grande partie grâce à toi Florence qui t'es efforcée dans le calendrier toujours compliqué des enseignants-chercheurs à dégager du temps pour moi. L'équipe transversale technique du laboratoire Navier a beaucoup contribué au façonnement de l'expérience et je les en remercie : Christophe Courrier pour la partie électronique du montage et pour l'interface Python ; David Hautemayou et Cédric Mézière en ce qui concerne la partie mécanique.

En physique expérimentale, le physicien présente les résultats des expériences quand il se trouve qu'elles marchent, et si dernière ce « il se trouve » il y a souvent un je ne sais

quoi d'opportunisme, nous bénéficions surtout de l'aide de techniciens, experts dans leur domaine et qui mettent en application les idées parfois farfelues qui sont les nôtres. Je remercie pour cela, du LPS, l'équipe Elnstru et en particulier Vincent Klein et Jérémie Sanchez, pour les petits problèmes (souvent réglés à coup d'imprimante 3D) et les plus gros (je pense en particulier à la régulation d'humidité) qu'ils m'ont aidé à résoudre, ainsi que pour une bonne humeur générale dont on peut dire qu'elle fait du bien. Merci également à Claire Goldman pour l'aide à la mise en place de différentes techniques de chimie, de la filtration à la recristallisation. La vie au laboratoire est également d'autant plus simple que des informaticiens compétents et disponibles (en dépit d'une conjoncture difficile en termes de personnel), y sont présents : merci en particulier à Ilan Settouraman. De même, Mélanie Decraene nous rend la vie non seulement plus chouette mais également plus simple en s'occupant de toutes les problématiques financières avec cette même efficacité que Véronique Thieulart en ce qui concerne les interactions avec le CNRS ou encore l'intégration administrative au laboratoire (pour moi-même comme pour les stagiaires).

Je veux également dire ma reconnaissance à Maelenn Chevreuil, comparse de la première heure, dont j'ai été avec Pierre Géhanne, que je remercie également, délégué à la représentation des non-permanents : je crois qu'on a su faire correctement ce boulot un peu délicat étant donné, d'une part notre statut hiérarchique et d'autre part, le roulement très rapide à notre position, inhérent d'ailleurs à ce statut. Merci aussi à Éloi, Manon et Shaïma d'avoir accepté de prendre en main la création du séminaire des non permanents. Pour la relève et la décharge qu'elle nous a permise pour notre troisième année, merci à Noémie, Brendan et Suvam. Ici, je remercie également deux directeurs du laboratoire pour les quelques heures passées à discuter de l'histoire du LPS, Dominique CHANDESRIS et Sylvain RAVY, c'était un peu embarrassant mais très intéressant.

J'en viens à MMOI... Je suis tenté d'écrire que, si l'objet d'un amour se définit comme une source extérieure d'affects joyeux, alors je peux presque prétendre être rationnel en écrivant : MMOI, je t'aime. J'ai vécu trois années qui m'ont rendu heureux et c'est en grande partie grâce à cette équipe dans son ensemble et aux individus qui la composent. Merci à Marion d'avoir partagé mon bureau et et pour culture générale en physique qui m'a rendu service. Merci aussi de m'avoir supporté avec mon bordel plus ou moins organisé dans le bureau, merci pour les soirées, pour ta droiture et ton ironie mordante ! Chiara... j'ai presque autant envie de te dire merci pour ta présence que pardon pour la France (qui t'aura bien fait galérer, jusqu'au jour de ma soutenance) ! Merci pour cette semaine à l'ECIS où j'ai passé de bons moments avec toi et connu quelque succès auquel nos répèt' ont de façon certaine contribué. J'ai aucun doute sur tes capacités scientifiques, tout ce que je peux te souhaiter c'est le bonheur ! Je voudrais également remercier plus spécifiquement François Boulogne ; tu es pour moi un peu à l'image du couteau-suisse que tu as toujours sur toi, polyvalent. Merci pour le régulateur d'humidité qui a plu aux rapporteurs de mon manuscrit et que je te dois tout entier, merci pour ton aide sur certains aspects techniques de Python, merci pour les discussions sur l'évaporation qui ont été pour moi décisives. Merci aussi à Frédéric Restagno, Fred quoi !, qui m'a pas mal intimidé à mes débuts et qui est en fait exactement aussi marrant, généreux et ouvert qu'il en a l'air. Merci pour cette belle équipe dont tu es un artisan essentiel. Merci à Anniina Salonnen pour les quelques discussions scientifiques qu'on a eues et merci pour et à Colin Bain. Merci à nos inégalables émérites qui en ont peut-être marre d'être remerciées ensembles mais qui, dans un style très différent, constituent autant une solide base scientifique qu'une source d'inspiration plus profonde : on ne rechignerait pas à devenir comme vous. Je finis par un tir groupé sur le reste de l'équipe, de peur que mes remerciements dépassent le manuscrit par la

---

taille : Sandrine, Marceau, Anaïs, Pan, Thibault, Stephanie, Maniche, Issa, Anastasia, Raph, Julian, Manon, Aymeric, Marie...

Tir groupé aussi pour les personnels du CESFO et les joueurs de foot (main en l'air pour la mascotte Rachid) : ma santé physique et mentale vous doit beaucoup.

Eric RASPAUD a parfaitement couvert mes arrières durant ces trois ans, sur le terrain de foot et comme parrain dans mon jury de thèse : merci pour ça. Merci aussi à Florence ELIAS qui fabrique du rêve avec ses films dansants et pour le tutorat scientifique dans mon jury de thèse. Merci à vous deux pour vos nombreuses questions qui m'ont aidé à me sentir légitime dans mon sujet.

Je remercie les rapporteurs et les examinateurs de mon manuscrit de thèse, d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci à tous d'avoir fait le déplacement en ce 19 décembre, difficile pour tout le monde et de m'avoir ainsi permis de présenter mon travail dans des conditions optimales.

Merci à Serge Guichard, cet "inactif" au sens de l'économie dominante, dont l'activité de photographe contribue à ce je ne sais quoi qu'on peut sans doute appeler la beauté des films de savon. Ces images, qui ponctuent le manuscrit et la soutenance doivent aussi beaucoup à Marina et Manon, merci à tous les trois pour ce travail.

Enfin, je voudrais remercier mes encadrantes : Florence, déjà citée plus haut, mais aussi Yuan FANG qui a été notre interlocutrice du côté de PepsiCo. Ton enthousiasme inaltérable, ton accueil dans les locaux de PepsiCo R&D et ta présence à ma soutenance, tout cela a ponctué notre collaboration et permet au travail finalement assez fondamental présenté ici d'être résolument ancré dans une réflexion applicative. Merci à PepsiCo pour le financement du travail. Je pourrai maintenant repartir d'une certaine idée fondatrice de ce qu'on appelle démocratie sans toujours la définir, mais qui a d'une certaine façon pu voir se retrouver des gaullistes et des communistes : un prérequis nécessaire au bien-fondé d'un tel système est l'éducation. Bon nombre des femmes et des hommes qui m'ont enseigné la physique depuis l'IUT MP de Metz jusqu'à Jussieu ont incarné à mes yeux, à travers leur dévouement, une mise en application concrète et effective de cette idée. Emmanuelle RIO, Manue, c'était d'abord ça pour moi, une articulation entre un contenu scientifique en transmission et la raison fondamentale, politique pourrait-on dire, pour laquelle on fait ça. Il me semble que cette disposition chez Manue est précisément ce qui m'a permis de me sentir épanoui pendant mon travail de thèse ; cela s'est en effet traduit par une liberté essentielle dans mes développements, ponctuée par une autorité de fait, celle du cordonnier de Bakounine, qui m'a aiguillée dans la biblio comme dans la formalisation de nos idées. Plus spécifiquement, je voudrais aussi te dire merci pour la confiance que tu m'as donnée en me prenant en thèse, à un moment où, que l'on me fit confiance, était ce dont j'avais impérieusement besoin professionnellement parlant.



# Table des matières

Introduction générale	1
<b>I Contexte de l'étude et motivations</b>	<b>5</b>
<b>1 Petites et grandes histoires de bulles</b>	<b>7</b>
1.1 Boire des bulles ou boire une mousse : peut-on savoir <i>a priori</i> ?	7
1.1.1 Origine historique des boissons gazeuses	7
1.1.2 Édulcorants : qu'est-ce-que la stévia	8
1.2 Un peu de mousse et beaucoup de questions...	9
1.2.1 Comparaison de la moussabilité d'une boisson avec et sans sucre	9
1.2.2 La brève histoire d'une bulle	10
1.3 Effet des bulles de surface dans d'autres contextes	12
1.4 Impact de l'évaporation sur la rupture des films	14
<b>II Amincissement et rupture des films liquides minces</b>	<b>17</b>
<b>2 Généralités</b>	<b>21</b>
2.1 Les interfaces fluides	21
2.1.1 Tension de surface et pression capillaire	21
2.1.2 Les tensioactifs	23
2.1.3 Forme d'une bulle à la surface d'un bain liquide	24
2.1.3.1 À l'échelle de la bulle	24
2.1.3.2 Le pincement	27
2.2 Écoulements dans un film liquide	30
2.2.1 Les fondamentaux	30
2.2.2 Rhéologie des interfaces	31
2.2.2.1 Viscoélasticité des interfaces	32
2.2.2.2 Écriture de la condition limite	33
2.2.3 Loi de drainage et régénération marginale	34
2.2.3.1 Drainage des bulles de surface : Lhuissier & Villermaux 2011	35
2.2.3.2 Drainage d'un film savonneux plan vertical : Seiwert, Ker- vil, Nou & Cantat 2017	38
2.3 Évaporation	41
2.3.1 Évaporation diffusive	42
2.3.2 Prise en compte de la convection naturelle	43
2.4 Rupture	46
2.5 Problématiques	51

<b>3</b>	<b>Influence de l'humidité sur la rupture d'un film plan en génération continue</b>	<b>53</b>
3.1	Matériaux et Méthodes . . . . .	53
3.1.1	Physico-chimie, génération des films et mesure de la longueur de rupture . . . . .	53
3.1.2	Mesure de l'épaisseur . . . . .	55
3.1.3	Régulation de l'humidité : version "Do It Yourself" . . . . .	57
3.1.4	Mesure du taux d'évaporation . . . . .	59
3.2	Résultats et discussion . . . . .	60
3.2.1	Résultats et analyse . . . . .	60
3.2.2	Discussion . . . . .	63
3.3	Conclusion . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Impacts de l'évaporation et de la taille de bulles centimétriques sur leur stabilité</b>	<b>69</b>
4.1	Matériaux et méthodes . . . . .	69
4.1.1	"Chronobulle" : un montage pour mesurer le temps de vie des bulles	69
4.1.1.1	Éléments et principe du montage . . . . .	69
4.1.1.2	Zoom sur l'injection . . . . .	71
4.1.2	Mesure du temps de vie et de la taille des bulles . . . . .	71
4.1.2.1	Évaporation et bulles filles : quelques écueils sur la mesure du temps de vie par le laser . . . . .	71
4.1.2.2	Traitement d'image . . . . .	72
4.1.3	Contrôle de l'évaporation . . . . .	74
4.1.3.1	La régulation d'humidité en mode professionnel . . . . .	74
4.1.3.2	Contrôle du flux d'air . . . . .	75
4.1.4	Remarque importante sur la physicochimie . . . . .	76
4.1.5	Mesure de l'épaisseur du film à l'apex . . . . .	79
4.2	Résultats et discussion . . . . .	80
4.2.1	Résultats des mesures de temps de vie . . . . .	80
4.2.2	Drainage des bulles . . . . .	81
4.2.3	Prise en compte de l'évaporation . . . . .	84
4.2.4	Prédiction du temps de vie des bulles . . . . .	86
4.3	Conclusion . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Étude expérimentale sur la régénération marginale en géométrie bulle</b>	<b>95</b>
5.1	Regarder une bulle qui draine... . . . . .	95
5.2	Un modèle d'amincissement fondé sur la dynamique des patches . . . . .	97
5.3	Matériaux et méthodes . . . . .	99
5.3.1	Physico-chimie : augmenter la viscosité de surface . . . . .	99
5.3.2	Mesure des patches . . . . .	100
5.3.3	Détermination de l'épaisseur et du taux d'amincissement expérimentaux . . . . .	103
5.4	Résultats et discussion . . . . .	104
5.5	Conclusion . . . . .	107
5.6	Perspectives . . . . .	108

---

<b>6</b>	<b>Impact d'ingrédients communs de sodas sur la stabilité des bulles de surface</b>	<b>113</b>
6.1	Matériaux et méthode . . . . .	113
6.1.1	"Chronobulle" au plus proche d'un verre de soda . . . . .	113
6.1.2	Propriétés chimiques des produits testés . . . . .	115
6.1.3	Protocole pour la préparation des solutions . . . . .	115
6.1.4	Zoom sur le saccharose . . . . .	117
6.2	Résultats . . . . .	118
6.2.1	Comparaison du temps de vie des bulles entre le saccharose et différents glycosides de stéviol . . . . .	121
6.2.2	Influence des antimoussants . . . . .	125
6.2.3	Impact des arômes . . . . .	125
6.2.4	Conclusion . . . . .	126
<b>III</b>	<b>Grossissement de bulles dans un milieu sursaturé</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Il y a loin de la coupe aux lèvres...</b>	<b>133</b>
7.1	Loi de Henry . . . . .	133
7.2	Chimie du dioxyde de carbone en milieu aqueux . . . . .	135
7.3	Sursaturation . . . . .	136
7.4	Nucléation des bulles . . . . .	137
7.5	Grossissement des bulles . . . . .	140
7.6	Développement du dispositif . . . . .	141
7.7	Conclusion . . . . .	146
	<b>Conclusion générale</b>	<b>149</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>153</b>



# Introduction générale

Quand on dit à quelqu'un qu'on fait de la recherche sur les bulles, il y a souvent comme un soupçon de dérision qui fait surface. Et pour cause ! Le scientifique, n'est-ce pas lui qui a su introduire des corrections relativistes sur l'orbite de mercure, apportant une preuve expérimentale à une théorie, celle de la relativité, qui nous dit qu'en tant que tel, le temps n'a aucun sens ? Qui a envoyé l'homme sur la lune, mesuré et modélisé l'histoire du climat sur terre avec une précision stupéfiante, construit et confirmé expérimentalement un modèle qui explique l'origine de la matière... Eh bien oui, mais il n'en reste pas moins qu'à l'heure actuelle la raison fondamentale qui induit l'éclatement d'un objet physique aussi commun qu'une bulle n'est comprise que de façon parcellaire. Pourtant les bulles sont omniprésentes dans nos vies. À la faveur d'un verre de bière, d'un goutte qui tombe sur une surface d'eau, d'une vague qui déferle ou même d'une mousse au chocolat, nous sommes au contact de bulles.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre la multinationale PepsiCo et le CNRS. Elle a été réalisée dans les locaux du Laboratoire de Physique des Solides et du laboratoire Navier. Les tutelles sont l'École Doctorale Physique en Ile-de-France (EDPIF) et l'Université Paris-Sud. La problématique autour de laquelle les travaux s'articulent est la quantité de mousse que l'on crée lorsque l'on sert un soda avec ou sans sucre. Les questions sous-jacentes font appel aux différents aspects de la vie d'une bulle dans la boisson, depuis sa naissance dans ce milieu où les gaz dissous sont en concentration supérieure à leur valeur d'équilibre, jusqu'à son explosion finale à la surface du liquide.

La vitesse à laquelle une bulle grossit et l'influence de la physico-chimie sur ce processus font écho à des problématiques bien connues dans le monde des mousses, celui d'où vient une partie de l'équipe de recherche dans laquelle j'ai travaillé. En effet, les mousses liquides vieillissent et disparaissent sous l'influence de trois processus : le drainage, c'est à dire l'écoulement du liquide qui affine les films et fragilise la mousse, la coalescence, qui est la rupture d'un film entre deux bulles et le mûrissement, qui est la diffusion du gaz depuis les petites bulles vers les grosses bulles. C'est ce dernier processus qu'une expérience de grossissement de bulle unique peut contribuer à éclairer. Nous verrons que la vitesse de grossissement influence aussi la quantité de bulles produites par unité de temps dans le verre, toutes choses égales par ailleurs ; nous avons donc là un premier point de convergence entre la problématique d'ordre industriel qui est posée et l'environnement académique dans lequel les investigations ont été conduites. Cette problématique a été abordée dès le début du travail de thèse et a aboutit à un protocole expérimental viable. L'expérience est cependant très difficile à maîtriser et la troisième partie de ce manuscrit, consacrée à ce travail ne contient pas de résultats. On y trouvera les notions physiques de base pour comprendre le grossissement d'une bulle dans un milieu sursaturé ainsi qu'une description du protocole expérimental.

L'explosion finale des bulles à la surface du bain liquide occupe une place centrale dans ce manuscrit. Là aussi, l'univers des mousses n'est pas très loin : le processus de

coalescence, qui est couplé au processus de drainage, est en soi le même que l'éclatement d'une bulle unique. En particulier, la cause finale de la rupture présente un défi pour les chercheurs. Si par exemple une interface est recouverte de molécules tensioactives chargées, ces molécules et donc les interfaces vont tendre à se repousser lorsqu'elles se rapprochent, c'est-à-dire lorsque le film s'amincit. Aucun quantum d'énergie (thermique, associé aux ondes capillaires, à la turbulence) ne peut expliquer comment un trou finit par s'ouvrir. La seule certitude absolue que nous ayons, par l'expérience, c'est que le film va toujours finir par rompre. Une autre certitude, c'est que plus un film est fin, plus la probabilité qu'il rompe augmente, d'où l'importance de mieux comprendre la dynamique d'amincissement, qui détermine dans de nombreux systèmes le temps de vie au premier ordre.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée à ces problématiques. Un premier chapitre introduit les connaissances sur lesquelles nous nous appuyerons par la suite. Une série de quatre études est ensuite présentée. Des expériences et des lois d'échelles tentent de donner de premières réponses aux questions formulées dans le paragraphe précédent. L'évaporation, qui contribue à l'amincissement d'un film exposé à l'air libre occupe une place centrale dans les deux premières études, qui portent sur des films extraits à vitesse constante d'un bain savonneux et sur des bulles de surface. Dans le cas de ces dernières, l'impact de la taille est également étudié, notamment parce que dans un verre, par exemple de champagne, une coupe plate produira de plus petites bulles qu'une coupe allongée. En effet, plus la bulle voyage longtemps dans le milieu sursaturé, plus elle est grande quand elle rencontre l'atmosphère. Une troisième étude porte sur la régénération marginale, ces petits bouts de films que l'observateur attentif peut voir remonter le long des bords d'un film plan, ou depuis le bas de la bulle vers le haut. La mesure dans laquelle ce phénomène contribue à l'amincissement du film est étudiée expérimentalement. Toutes ces études, visant à mieux comprendre la stabilité des bulles, trouvent leur utilité dans le contexte des boissons gazeuses dans la mesure où un film plus stable fait, en première analyse, une mousse plus stable. De plus, les bulles laissent derrière elles un héritage qui peut prendre la forme de gaz, éthanol ou encore arômes, mais aussi de petites gouttelettes. La petitesse de ces gouttelettes est à la mesure de la grande quantité d'interface qu'elles véhiculent. Or l'interface, c'est là où les molécules qui donnent du goût viennent s'installer préférentiellement. C'est l'objet de la quatrième étude de caractériser la stabilité de bulles de surface en présence d'ingrédients utilisés couramment dans les sodas.

Pour finir, ou plutôt pour commencer, la première partie de ce manuscrit explore plus en détail les origines de ce travail et les intérêts qu'il peut servir.

---

**Quelques remarques sur l'orthographe** Même si je suis à peu près certain que malgré les relectures et les correcteurs automatiques, des fautes d'orthographe ou de grammaire risquent de se glisser dans ce manuscrit, il me semble important de faire quelques précisions en ce qui concerne l'orthographe pour certains cas spécifiques qui sont sujets à controverse. Dans ce cadre entrent en particulier d'une part, les locutions latines et d'autre part l'orthographe du mot saccharose (ou bien saccharose) et ses dérivés. Pour le cas des locutions latines, la controverse porte sur la pertinence ou non de mettre de telles locutions en italique et d'y faire apparaître les accents ou non, ce qui sanctionnerait l'usage de leur francisation. Le parti que je prends dans ce manuscrit est celui peut-être pompeux voire conservateur d'écrire ces locutions sans accents et en italique, suivant ainsi les recommandations de la dernière édition du Lexique des règles typographiques à l'imprimerie nationale [1]. En ce qui concerne l'orthographe du mot saccharose, les rectifications orthographiques du français en 1990 [2], publiées au journal officiel suggèrent de transformer l'orthographe ancienne, saccharose, par une nouvelle : saccarose. Ces rectifications, qui selon le Bulletin officiel de l'Éducation nationale hors série n°3 du 19 juin 2008 doivent servir de référence ont été incluses dans les programmes scolaires. L'Académie française publie en 2016 un rapport qui remet en question le bien-fondé de l'application de ces rectifications. Le Conseil International de la Langue Française (CILF), qui représente tous les pays dont le français est une langue officielle, approuve la réforme. En ce qui concerne le mot saccharose, force est de constater que la réforme n'est pas appliquée. Je prends ici le parti du ministère de l'Éducation nationale et du CILF et décide d'orthographier ce mot saccarose.



# Première partie

## Contexte de l'étude et motivations



# Chapitre 1

## Petites et grandes histoires de bulles

### 1.1 Boire des bulles ou boire une mousse : peut-on savoir *a priori* ?

#### 1.1.1 Origine historique des boissons gazeuses

À l'origine, les premières boissons gazeuses sont obtenues par une réaction chimique qui produit du gaz dans une enceinte isolée. La pression va alors augmenter dans l'enceinte, ainsi que la concentration de ce gaz sous forme aqueuse dans la solution. Cette méthode est toujours très utilisée dans l'industrie des vins pétillants ou de la bière. La réaction utilisée est celle de la fermentation alcoolique, qui est permise par la présence de levures qui consomment du glucose puis rejettent de l'éthanol et du  $\text{CO}_2$  selon la réaction :



Cette réaction fût établie pour la première fois par Gay-Lussac en 1810 [3]. La nature vivante des levures et leur rôle exact dans la fermentation sont avérés par Pasteur au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle. Si l'on sait que la fermentation alcoolique, à partir de céréales, commence vraisemblablement dès le début du néolithique dans le croissant fertile [4], on ne sait pas exactement quand cette réaction a pu être confinée, conférant alors la possibilité au  $\text{CO}_2$  d'intégrer le liquide sans être immédiatement perdu dans l'air. En se référant à Liger-Bélaïr [5], il semble que le premier document dissertant sur les vins pétillants était anglais [5]. L'attrait pour ces boissons à plus large échelle, en France ou en Angleterre, date en tout cas du XVII<sup>ème</sup> siècle. Le moine bénédictin Dom Pérignon (1638 ou 1639-1715) a en outre eu un rôle important dans le développement de la méthode champenoise, qui permet de produire du champagne [5]. Une des difficultés pour la systématisation du procédé était la fragilité des verres de l'époque, à l'origine de l'explosion de la moitié des bouteilles avant consommation, ce qui valût au champagne d'être qualifié de "vin du diable". Ce sont là encore les progrès de l'industrie anglaise dans la verrerie qui s'avèrent décisifs.

La découverte de l'eau pétillante est due à Joseph Priestley (1733-1804), savant anglais en 1772 [6], qui croit alors avoir trouvé une solution au problème du scorbut. Les techniques utilisées aujourd'hui pour dissoudre du gaz dans l'eau découlent de cette découverte.

Enfin, les eaux minérales *naturellement* gazeuses existent bel et bien. Elles sont le résultat d'une surpression dans les eaux profondes combinée avec des processus volcaniques qui constituent une source naturelle de  $\text{CO}_2$ .

### 1.1.2 Édulcorants : qu'est-ce-que la stévia

La stévia est un genre (rang taxinomique) de plantes dont l'espèce d'intérêt pour nous est la *stevia rebaudiana*. Originnaire d'Amérique du Sud, son usage, avéré chez les Indiens guaranis<sup>1</sup>, antérieur donc à l'invasion du continent à partir du XVI<sup>ème</sup> siècle, remonte à des siècles voire des millénaires en arrière. Il existe différentes molécules au sein d'une feuille de *stevia rebaudiana* qui ont pour propriété d'avoir un goût sucré. Les molécules d'intérêt, leur pouvoir sucrant et la proportion massique dans laquelle on les trouve dans les feuilles originales sèches sont reportés dans le tableau 1.1.

	Pouvoir Sucrant	Proportion massique [7] [%]
Stevioside	250-300 (230)	9,1
Rebaudioside A	250-450 (270)	3,8

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des molécules utilisées, de leur pouvoir sucrant et de leur proportion en masse dans la feuille de *stevia rebaudiana* séchée.

Le pouvoir sucrant est mesuré en faisant goûter à des individus des solutions à base de saccharose (servant d'étalon, et dont le pouvoir sucrant est 1 par définition) puis des solutions contenant les produits testés [8]. Un formulaire permet de noter l'intensité de la sensation sucrée et fournit ainsi un indicateur statistique pour cette mesure. On a donné pour cette quantité les données fournies d'une part par [9] et d'autre part, entre parenthèses, par notre fournisseur (PureCircles).

Ces molécules ont fait l'objet de nombreuses études au cours du XX<sup>ème</sup> siècle et on les range dans la catégorie des glycosides de stéviols (E960). Il s'agit d'un groupement stéviol entouré par un nombre variable de monosaccharides. Comme elles ont un goût sucré, ces molécules sont des édulcorants. On voit dans la table 1.1 que l'intensité sucrante est plusieurs centaines de fois plus importante que le pour saccharose, nom savant que l'on donne au sucre blanc traditionnel, qui est le plus souvent extrait de la betterave ou de la canne à sucre. On peut ainsi avoir une sensation sucrée comparable en divisant la concentration ajoutée dans la boisson par l'intensité sucrante. Les arguments en faveur de ces édulcorants pointent l'absence d'augmentation de la glycémie après ingestion ainsi que le poids calorifique nul de ces composés, qui sont dès lors utiles pour le traitement de maladies comme le diabète ou l'obésité [10]. Les arguments contre vont du manque d'études sanitaires (la dose journalière admissible en France est à 4 mg.kg<sup>-1</sup>, dix fois moins que l'aspartame)<sup>2</sup> à la captation des droits de propriété intellectuelle [11] en passant par la nécessité d'incorporer un agent de charge qui augmente le volume du produit pour sucrer son café avec quelque chose qui pèse plus qu'1 mg.

Le Japon est le fer de lance de l'industrialisation de la *stevia rebaudiana*. En 1960, une étude conclut à l'innocuité du produit sur la santé humaine, ce qui lance la recherche en vue de sa commercialisation. En 1969, sous l'impact de l'arrivée sur le marché des édulcorants de synthèse (en particulier l'aspartame), le pays interdit l'usage de ces derniers. Longtemps interdite aux États-Unis, la stévia est finalement autorisée en 2008 par la FDA (Food and Drug Administration). Elle est autorisée pour une durée de deux ans en France en septembre 2009, autorisation sanctuarisée en septembre 2011. En novembre 2011, l'EFSA (European Food Safety Authority) approuve dans une large mesure son utilisation. Une

1. <https://healthfree.com/stevlife.html>, consulté le 15/10/2019

2. Sur le site [femmeactuelle.fr](http://femmeactuelle.fr), consulté le 14/10/2019

bonne revue des évolutions réglementaires dans le monde est donnée dans la thèse de V.Wagner [11], publiée en 2012. La production annuelle de *stevia rebaudiana* est de ce fait en croissance très rapide. Une évaluation du marché réalisée en 2014<sup>3</sup> montre une évolution escomptée en dollars américains de 336 M\$ en 2014 à 578 M\$ en 2017 soit un taux de croissance annuel de près de 20 %.

## 1.2 Un peu de mousse et beaucoup de questions...

### 1.2.1 Comparaison de la moussabilité d'une boisson avec et sans sucre

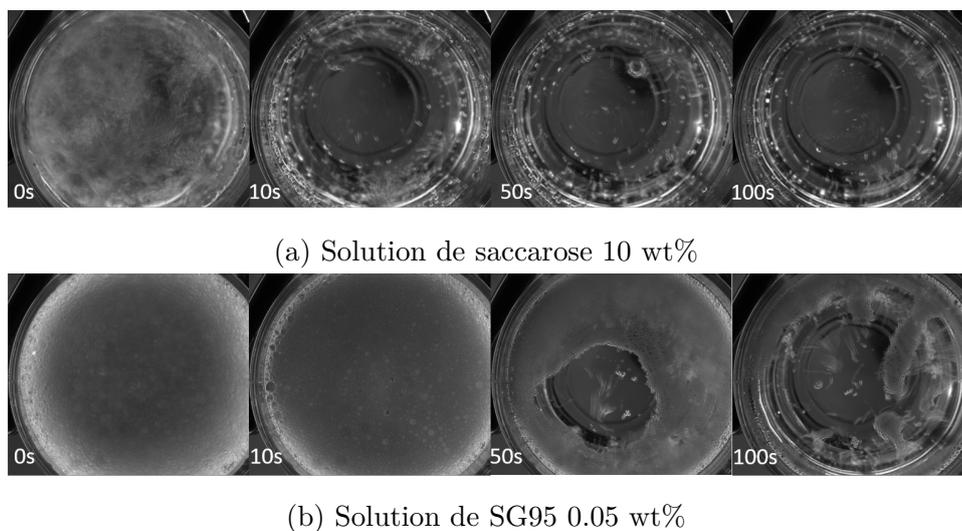


FIGURE 1.1 – Évolution de la quantité de mousse après le versement d'une solution gazeuse dans un verre.

Une expérience qualitative à l'origine de notre projet est illustrée sur la figure 1.1. Il s'agit de solutions eau/saccharose et eau/SG95 ayant été préparées pour se rapprocher des conditions de consommation réelles. Ainsi, la concentration en saccharose est de 10 wt%, c'est-à-dire que 10 % du poids final est du saccharose. La solution de SG95, qui est un mélange de différents glycosides de stéviols est de 0,05 wt% soit 200 fois moins. Les deux solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure et du CO<sub>2</sub> a été saturé à environ 2 bars à l'aide d'une machine commerciale Sodastream. Une caméra positionnée verticalement au-dessus du verre permet la visualisation de l'évolution de la couche de surface au cours du temps. On voit que la quantité de mousse est plus importante dans le cas du SG95 que dans celui du saccharose, alors même que durant l'étape de versement du produit, la solution contenant un édulcorant a été versée plus lentement pour éviter un risque de débordement lié à la plus forte moussabilité du produit. En outre, la stabilité de la mousse est elle aussi plus importante, les bulles restant à l'interface plus longtemps dans le cas du SG95.

3. Sur le site [fr.statista.com](http://fr.statista.com). À noter que de telles études de marché sont payantes. Je donne des chiffres donnés en couverture d'une l'étude à laquelle je n'ai pas eu accès, parce ce sont les seuls que j'ai trouvé en terme de marché. L'évolution de la production mondiale indique elle aussi une forte croissance et tout porte à croire que cette croissance se poursuit à l'heure actuelle.

Cette expérience très qualitative est exactement la même que celle du consommateur moyen lorsqu'il sert sa boisson. La question posée est : pourquoi a-t-on plus de mousse avec un édulcorant qu'avec du sucre ? Et une question subsidiaire : peut-on contrôler cela de façon simple et peu coûteuse ? Les questions et processus sous-jacents sont nombreux et nous tentons maintenant d'en dégager les plus importants.

### 1.2.2 La brève histoire d'une bulle

Une première approche consiste à analyser les différentes étapes de la vie d'une bulle pour savoir dans quelle mesure le nombre de bulles peut être contrôlé. Comme nous le verrons plus en détail dans la partie consacrée au grossissement de bulles (partie III), la raison physique derrière la formation des bulles est l'existence sous forme aqueuse d'un composé qu'on trouve d'ordinaire sous forme gazeuse dans les conditions standards de pression et de température. Si ce composé a une concentration aqueuse supérieure à sa concentration d'équilibre, il cherche à s'échapper pour reprendre la forme d'un gaz. C'est un processus analogue à l'ébullition de l'eau lorsque celle-ci est chauffée au-dessus de  $100^{\circ}\text{C}$  : la casserole ne se vide pas instantanément mais des poches de gaz peuvent se former dans le volume de la casserole pour augmenter le flux. La création d'une bulle représente un coût énergétique et on peut montrer [12] que pour un système donné, il existe un rayon critique de nucléation, qui est une propriété du système à l'équilibre. Toute poche de gaz dont le rayon de courbure caractéristique est plus grand que cette valeur grossit et aboutit à la création d'une bulle. En pratique, on sait par des travaux théoriques aussi bien que par l'expérience que la nucléation ne se produit dans les boissons gazeuses que si ces poches de gaz existent au préalable dans la boisson sursaturée. Des chercheurs travaillant sur le Champagne ont montré que les sites de nucléation sont bien souvent des fibres de cellulose, qu'on peut avoir par exemple déposé sur les parois du verre lorsqu'on l'a séché [13].

On verra plus loin que le rayon critique de nucléation est proportionnel à la tension de surface du liquide et que les édulcorants ont une tension de surface plus faible que le saccharose. Pour un contenant donné, on a donc une probabilité plus élevée d'avoir des poches de gaz qui satisfont au critère de nucléation en présence d'un édulcorant. La vitesse à laquelle la poche grandit détermine le nombre de bulles produites par unité de temps pour un site donné. C'est une affaire complexe qui fait intervenir des paramètres liés à la rhéologie, c'est-à-dire la résistance à la déformation, aussi bien dans le volume du liquide qu'au niveau de l'interface elle-même, à la solubilité du gaz, à la diffusivité du gaz dans le liquide, ...

La taille de la bulle lorsqu'elle se détache dépend de la géométrie du substrat mais aussi de la mouillabilité de la solution sur ce substrat, qui est déterminée par les tensions de surface entre les trois milieux en présence. La dépendance entre la taille et la mouillabilité est elle aussi complexe et repose sur l'hydrodynamique de la formation du cou avant le détachement [14]. Ceci explique les grosses bulles que l'on trouve au sommet des gobelets en plastique (peu mouillants) par rapport à celle que l'on trouve au sommet d'un verre en verre (mouillant).

Lorsque la bulle s'est détachée, elle monte par gravité jusqu'à rencontrer l'interface liquide-air. Pendant cette ascension, le mécanisme qui la fait grossir ne s'arrête pas, il peut même être accéléré si le grossissement était auparavant limité par la diffusion. De plus, la bulle elle-même accélère puisque la flottabilité qui la fait monter est proportionnelle à son volume qui augmente. On peut voir ce phénomène à l'œil nu si l'on se concentre sur un

site de nucléation donné, en particulier si l'on a un verre suffisamment grand (une pinte par exemple). Les considérations sur le verre idéal prennent cet élément en compte. Si le liquide contient des espèces tensioactives, qui s'adsorbent sur l'interface, ces molécules peuvent être entraînées vers le bas sous l'effet de la contrainte liée à l'ascension de la bulle et opposer une contrainte en sens inverse, dite contrainte de Marangoni, qui rigidifie l'interface et ralentit cette ascension. C'est par exemple vraisemblablement le cas dans les bières où les protéines ont un comportement tensioactif. Or, plus une bulle est lente, plus elle a le temps de grossir, toutes choses égales par ailleurs, avant d'atteindre l'interface.

### **Financement privé, contrat public : quelques remarques déontologiques sur notre partenariat avec Pepsico**

- Le 28 mai 2019, le journal *Le Monde* publie un article intitulé "Enquête sur la science sous influence des millions de Coca-Cola". Je m'en réfère à la publication sur laquelle les journalistes s'appuient. Il s'agit d'une étude systématique publiée dans un journal scientifique avec révision par les pairs par Steele *et al.* [15]. Pour résumer, les auteurs relèvent un risque d'interférence de l'entreprise par la possibilité contractuelle d'empêcher la publication d'articles scientifiques dans certains partenariats et recommandent un renforcement de la politique des journaux scientifiques en ce qui concerne les déclarations d'intérêts. Un exemple récent dans l'actualité vient leur donner raison : les chercheurs "NutriRecs", se présentent comme indépendants et "recommandent" de manger beaucoup de viande pour des raisons sanitaires, en contradiction avec la littérature existante sur le sujet. Des liens non, ou mal, déclarés avec l'industrie de la viande sont désormais établis<sup>a</sup>, et jettent le trouble sur cette étude, mais aussi sur la communauté et le public.
- Ainsi, dès lors qu'il y a financement par une entreprise privée, il existe conflit d'intérêt dans la mesure où le chercheur a besoin de financements. Je tiens donc à écrire que, d'une part, ni moi-même ni aucun des collaborateurs académiques associés aux travaux présentés ici n'avons d'intérêt à titre personnel (financiers ou autre) auprès de PepsiCo<sup>b</sup>. D'autre part, notre relation avec PepsiCo s'est résumée à des rapports réguliers, bien souvent à l'oral, sur l'avancement et l'orientation des travaux en cours. Il n'y a pas eu de disqualifications de données compromettantes pour des raisons commerciales et la façon d'aborder les sujets a été essentiellement enrichie par des discussions avec des scientifiques de la R&D de PepsiCo, comme elle peut l'être avec n'importe quel interlocuteur, en particulier des spécialistes.

<sup>a</sup>. "Trois coauteurs d'une série d'études sur la viande n'ont pas déclaré leurs liens avec l'agroalimentaire". [Lien](#), consulté de 14/10/2019.

<sup>b</sup>. Ceci est une déclaration sur l'honneur, le doute est donc bien évidemment permis voire conseillé.

Lorsque la bulle atteint l'interface, sa composante gazeuse veut s'échapper mais, là encore, les forces de tension de surface s'y opposent. Un film de liquide est alors créé, qui peut éclater immédiatement si aucune molécule ne le stabilise, ou encore se stabiliser pendant un certain temps avant, nécessairement, d'éclater. Le liquide présent entre les deux interfaces du film est soumis à la gravité, à la pression capillaire et à l'évaporation,

autant de processus qui conduisent à son amincissement et à sa fragilisation. Lorsqu'un grand nombre de bulles arrive à l'interface, on a alors formation d'une mousse qui est soumise aux mêmes mécanismes et qui finit elle aussi par disparaître.

A chacune de ces étapes, de nombreuses questions se posent. Globalement, du côté du développement du produit notre levier d'action essentiel est la physico-chimie. Cette dernière peut avoir un effet sur la vitesse de grossissement et d'ascension des bulles, qui vont toutes deux par ailleurs avoir un effet sur la taille des bulles à la surface. Ainsi, pour cette thèse, nous avons opté pour deux expériences modèles qui visent à mesurer la vitesse de grossissement d'une bulle dans un milieu sursaturé et le temps de vie d'une bulle à l'interface liquide-air.

### 1.3 Effet des bulles de surface dans d'autres contextes

Puisqu'elles occupent une place centrale dans ce manuscrit, on va maintenant se concentrer sur les bulles de surface. Ces bulles participent à l'intensification des échanges entre le liquide où elles sont créées et l'atmosphère qu'il y a au-dessus. Ainsi aussi bien l'ébullition pour la chaleur que l'effervescence pour les espèces chimiques ont pour origine un écart à l'équilibre et pour finalité une réduction de cet écart. Mais la bulle, ce n'est pas seulement du gaz. En particulier lorsqu'elle est au repos sur l'interface liquide air, la bulle est gaz, liquide et interfaces. Lorsque le film rompt, deux mécanismes distincts vont entraîner la projection de liquide vers l'atmosphère. Le premier, historiquement, parce que le plus simple à observer provient de ce qu'on appelle jet de Worthington [16], illustré sur la figure 1.2. Après la rupture du film, la courbure de la cavité désormais exposée à l'air libre présente un changement de signe. Le gradient de pression engendré génère alors un écoulement à l'origine de ce jet, qui peut se déstabiliser et projeter des gouttes vers le haut.

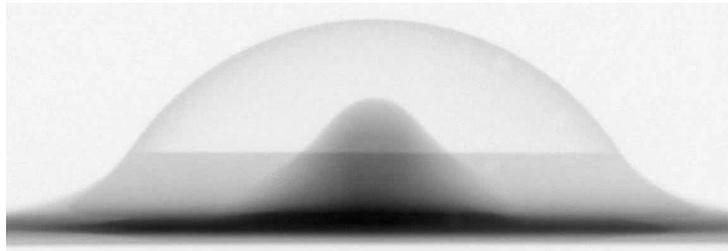


FIGURE 1.2 – Image d'une bulle qui disparaît... Le taux d'acquisition de la caméra est de  $3,75 \text{ s}^{-1}$  pour un temps d'exposition de l'ordre de 100 ms. Au début de la capture, la bulle est intègre. À la fin, le film a disparu et on voit le jet de Worthington se développer. Le temps typique de rétractation du film est de l'ordre de 1 ms, d'où le fait que ce processus soit invisible ici.

Un deuxième mécanisme, illustré sur la figure 1.3, repose sur la rétractation du film après l'ouverture d'un trou, induit par la tension de surface. L'écoulement correspondant, dit de Taylor-Culick, peut se déstabiliser et former des ligaments, qui peuvent eux-mêmes se déstabiliser en gouttelettes [17, 18], bien plus petites, nombreuses et légères que dans le cas du jet de Worthington. On les appelle gouttes de film (film drops en anglais) et elles participent aussi aux échanges avec l'atmosphère. Un autre mécanisme [19], qui repose sur les deux premiers, est décrit plus en détail dans le chapitre 4 : la rétractation du film peut induire la création de nouvelles bulles, plus petites, qu'on appelle alors bulles filles

et qui vont elles-mêmes pouvoir produire des gouttelettes voire des bulles-filles et donc induire des projections : on peut alors parler d'avalanches.

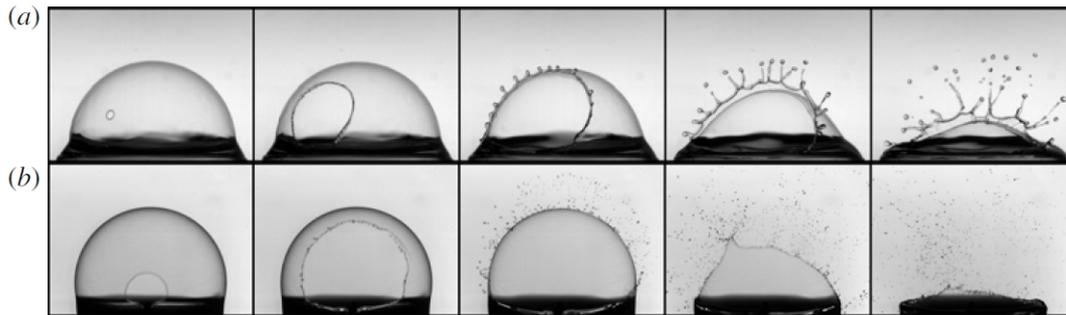


FIGURE 1.3 – Figure extraite de Lhuissier *et al.* [18]. Photographies de bulles de rayon similaire mais d'épaisseur variable au moment de la rupture. (a) Rayon caractéristique de 14 mm et épaisseur de  $36 \mu\text{m}$ . Temps entre deux images 2,5 ms. (b) Rayon caractéristique de 11,5 mm et épaisseur de  $1,2 \mu\text{m}$ . Temps entre deux images 0,67 ms.

La possibilité pour un film de se déstabiliser et former des gouttes de film lorsqu'il se rétracte [20], le nombre de ces gouttes et leur taille moyenne [18] dépendent de la physicochimie, de la taille de la bulle et de l'épaisseur du film au moment de la rupture. De même [19], la possibilité de générer des bulles filles et leur nombre dépend des nombres de Reynolds et des nombres capillaires, construits avec la vitesse typique de rétractation du film, qui dépend de son épaisseur (voir section 4.1.2.1). Les gouttes formées, par un mécanisme ou un autre sont appelées aérosols, fines particules en suspension dans un milieu gazeux et dépendent donc fortement de l'épaisseur du film au moment de la rupture. Or, comme on l'a déjà évoqué à la section précédente, une bulle s'amincit au cours du temps sous l'effet de la gravité, de la pression capillaire et de l'évaporation. Ainsi, l'étude du temps de vie d'une bulle, de la dynamique de drainage et d'évaporation et de l'impact de la physicochimie est motivée, entre autres, par la production d'aérosols qui dépend de ces paramètres *via* l'épaisseur à la rupture.

Les aérosols promeuvent l'évaporation, notamment dans un verre de champagne [21] mais aussi au-dessus des océans, où ces mécanismes deviennent prédominants dès lors que le vent excède une vitesse caractéristique de  $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [22]. Dans le contexte marin, on parle aussi d'embruns marins. L'éclatement des bulles est l'une des premières sources d'aérosols naturels [23, 24]<sup>4</sup> dans le système climatique. Les effets des aérosols sur l'évolution moyenne du bilan radiatif de la terre, représentée par source sur la figure 1.4, sont nombreux et complexes comme le montrent les barres d'erreur et niveaux de confiance associés à leurs effets. Leur effet direct est la diffusion de la lumière incidente du soleil, qui constitue un refroidissement net. Leur effet indirect est leur rôle de noyaux de condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, qui détermine les propriétés radiatives des nuages.

Les aérosols issus de l'éclatement des bulles ont également été étudiés dans le contexte de l'hygiène domestique (émission d'aérosols quand on tire la chasse) [26], des loisirs (dans un bain-tourbillon, ou histoire d'être compris même si c'est une marque, dans un jacuzzi) [27] ou encore de la prolifération bactérienne [28].

4. À noter que le rapport n°5 du premier groupe de travail du GIEC peut être téléchargé gratuitement, en entier ou par partie, à l'adresse suivante <http://www.climatechange2013.org/report/full-report/>, consultée le 15/10/2019

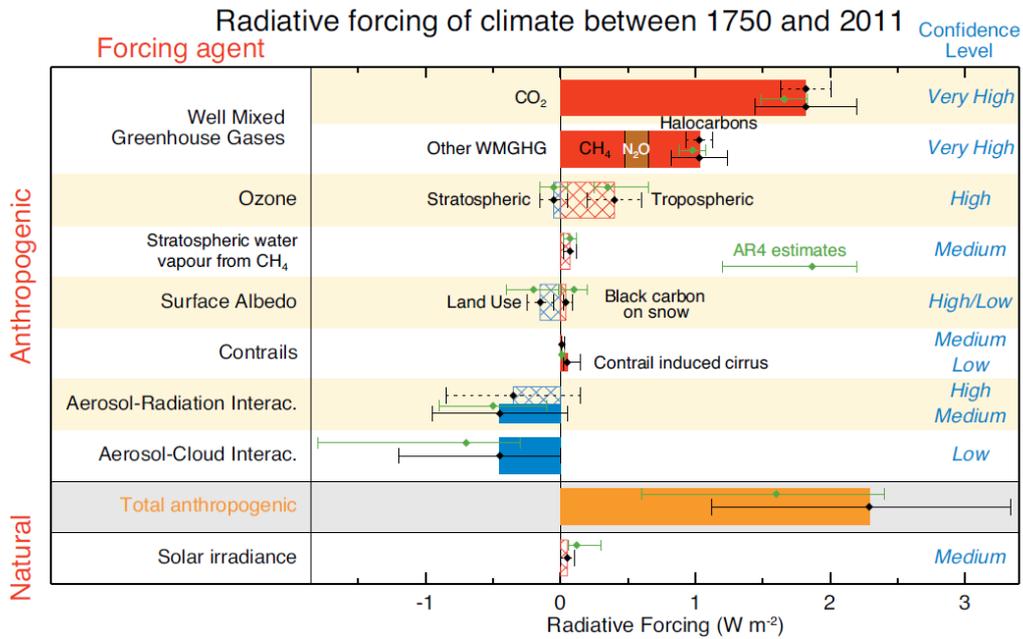


FIGURE 1.4 – Figure extraite du dernier rapport d’évaluation du GIEC (2013) [25]. Bilan de chaleur au sol entre 1750 et 2011 en fonction des sources. Un forçage radiatif positif signifie un surplus de chaleur. Les barres d’incertitude et niveaux de confiance associés aux émissions anthropiques d’aérosols reflètent la complexité de leur interaction avec le système climatique, indépendamment de leur origine anthropique.

## 1.4 Impact de l’évaporation sur la rupture des films

Pour comprendre l’importance de l’évaporation sur la stabilité de film, on peut citer Li *et al.* [29, 30] dont l’un des résultats marquant à cet égard est représenté sur la figure 1.5.

On voit que pour une mousse générée en continu avec une humidité relative de 40% au sommet d’un tube de 70 cm, la hauteur de mousse stagne à environ 20 cm tandis qu’elle dépasse les 70 cm si l’humidité relative est de 96%. Malgré cet effet très important les études portant sur l’effet de l’évaporation sur la stabilité des films demeurent très rares. Conscients cependant de l’impact de l’évaporation, la plupart des chercheurs contrôlent l’humidité lorsqu’ils mesurent le temps de vie. Un des aspects importants du travail présenté ici concernera des résultats expérimentaux sur le temps de vie de bulles et la stabilité de films dans des enceintes où l’humidité est régulée.

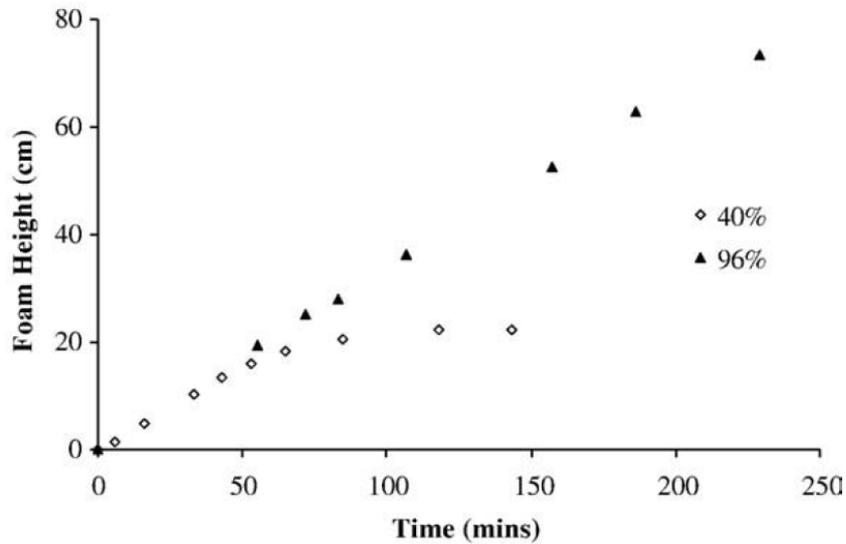


FIGURE 1.5 – Figure extraite de Li *et al.* [29]. Hauteur de mousse dans un tube alimenté en bulles en continu par le bas. L'humidité relative est contrôlée au sommet du tube, les valeurs sont affichées dans la légende. La hauteur entre le liquide bulleux et le sommet du tube est de 70 cm.

### Synthèse du chapitre

- \* Ce travail de thèse étant financé par PepsiCo, ce chapitre introduit les origines historiques des boissons gazeuses puis la *stevia rebaudiana*, qui est une plante dont sont extraits des édulcorants.
- \* L'expérience à l'origine de ce travail de thèse montre forte moussabilité de la stévia par rapport au saccharose.
- \* Dans la suite, nous avons choisi de développer deux expériences modèles. L'une concerne la stabilité des bulles de surface et l'autre leur grossissement dans un milieu sursaturé.
- \* Les bulles de surface sont importantes pour les échanges entre liquide et atmosphère, *via* la production d'aérosols.



## Deuxième partie

# Amincissement et rupture des films liquides minces



---

Les bulles de surface font partie de la famille des films minces, objets à trois dimensions dont l'épaisseur est très petite devant les deux dimensions spatiales latérales. On peut parler de film mince dans le cas du dépôt d'une couche sur un substrat quelconque, pour conférer des propriétés bien précises à la surface d'un objet : on parle alors de film supporté. C'est le cas du chromage, qui peut être décoratif (c'est comme ça qu'on fait des motos qui brillent à la Easy Rider), ou encore conférer des propriétés anti-usure, auquel cas on parle de chromage dur. On peut aussi concevoir des films fins qui sont constitués d'une fine épaisseur de gaz piégée entre deux volumes de liquides ; c'est le cas des antibulles qui constituent, outre une simple curiosité de laboratoire, des systèmes physiques riches qui peuvent permettre de découpler les effets de différents paramètres rhéologiques de surface [31]. Enfin, et c'est ce qui constitue l'objet d'étude du présent chapitre, la situation où une fine épaisseur de liquide est confinée entre deux volumes est qualifiée de film liquide mince. On parle aussi de film libre. L'essentiel de ce qui fait la spécificité de ces objets, c'est le rapport très élevé entre leur surface et leur volume. Cela implique que les effets physiques propres aux interfaces deviennent d'une importance capitale pour prédire l'évolution de ces systèmes dans leur ensemble. Il existe ainsi une branche de la mécanique des fluides qui s'intéresse tout particulièrement aux propriétés des interfaces fluides.

Un film libre évolue de façon générale un peu comme un être vivant : il naît, il vieillit et il meurt (rupture). Chaque étape s'étudie séparément car les processus à l'œuvre ne sont pas les mêmes. Dans le premier chapitre, nous commencerons par une présentation du b.a.-ba (tension de surface, pression capillaire, tensioactif) et de généralités (écoulement dans les films, évaporation, rupture) concernant ces systèmes et les questions qui en découlent. Dans les trois chapitres suivants, nous verrons comment cette thèse a pu contribuer à répondre aux questions posées, dans le cas de films plans extraits d'un bain liquide, puis de bulles de surface. Nous ferons usage de systèmes modèles, en l'occurrence des tensioactifs. Enfin, le dernier chapitre de cette partie présente les résultats obtenus sur des systèmes plus proche de l'application que sont le saccharose et les édulcorants.



# Chapitre 2

## Généralités

### 2.1 Les interfaces fluides

#### 2.1.1 Tension de surface et pression capillaire

D'un point de vue intuitif, on peut prendre l'une des définitions du Larousse pour introduire ce qu'est une interface en mécanique des fluides : "Surface séparant deux phases chimiques non miscibles". Une interface en physique présente plusieurs paramètres et le premier d'entre eux (historiquement et intuitivement) est le coût énergétique que représente la création de cette interface. On peut anticiper l'existence de ce coût en constatant que des systèmes simples comme les bulles que l'on aime tant à faire éclater lorsque l'on est un enfant adoptent une forme sphérique (pour peu qu'elles soient suffisamment petite). Mathématiquement, la sphère est l'objet dont le rapport  $\frac{Surface}{Volume}$  est le plus petit. Donc, si un volume d'air contenu dans un film liquide se comporte de telle manière qu'il adopte la plus petite surface possible, c'est que c'est la situation énergétique optimale.

Dans ce cas précis, la meilleure façon de comprendre le coût énergétique de la création d'une interface est l'approche microscopique telle qu'elle est schématisée sur la figure 2.1. Un liquide en volume est constitué de molécules qui sont proches les unes des autres (les liquides font partie de ce que l'on appelle la matière condensée) et qui interagissent *via* différentes forces, qui sont essentiellement de nature électrostatique : forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, ... Ces forces se compensent entre elles et assurent la cohésion du liquide. À présent, si l'on crée une interface entre ce liquide et par exemple, un milieu très dilué comme un gaz, les molécules qui se trouvent à l'interface se trouvent dans un état frustré car une partie des forces qui provient de leurs voisines ne peut être compensée du fait de l'absence partielle d'autres voisines dans la partie gazeuse. Ce déséquilibre est à l'origine du coût énergétique de la création d'une surface, dont l'amplitude est spécifique à un système binaire de fluides non miscibles et que l'on appelle tension de surface. C'est en quelque sorte une densité surfacique de frustration énergétique des molécules d'une phase donnée au contact d'une autre phase que l'on peut exprimer en joules par mètre carré, et que l'on note  $\gamma$ .

Un calcul simple permet de formaliser ces considérations. Le potentiel d'interaction des molécules au sein d'un liquide se traduit par ce que l'on nomme l'énergie de cohésion au sein du liquide. En première approche, on peut dire que la tension de surface est provoquée par la perte de la moitié de leurs interactions par les molécules en surface soit  $\gamma \sim \frac{U}{2a^2}$  où  $U$  [J] est l'énergie de cohésion par molécule et  $a$  [m<sup>2</sup>] l'aire occupée par une molécule.

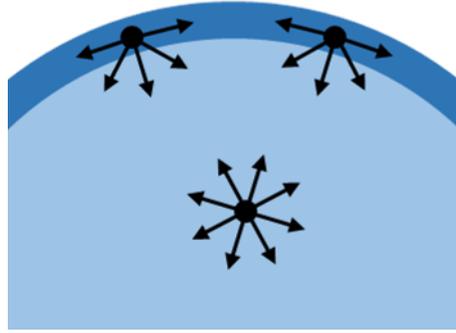


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des forces exercées sur une molécule dans un liquide par ses voisines dans le volume et à l'interface.

Dans le cas de l'eau  $\gamma = 73 \text{ mN.m}^{-1}$ . L'énergie de cohésion y est particulièrement forte du fait de la forte électronégativité de l'oxygène qui induit une charge partielle négative du côté de l'oxygène qui pourra interagir avec la charge partielle positive correspondante du côté d'un des deux hydrogènes d'une autre molécule d'eau. L'énergie de cohésion associée à ce lien est d'environ  $18k_bT$  [32]. Le rayon d'une molécule d'eau peut s'obtenir comme suit :  $R_{H_2O} = \left(\frac{3}{4\pi}V_m\right)^{1/3}$ , où  $V_m$  est le volume occupé par une molécule, lui-même déduit en calculant le nombre  $N$  de molécules contenues dans un volume  $V = 1 \text{ m}^3$  soit 1000 kg d'eau et en faisant le rapport  $\frac{V}{N}$ . On a ainsi  $N = \frac{1000}{M_{H_2O}}N_A$ , où  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau ( $0.018 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro<sup>1</sup>. Le calcul de  $\gamma \sim \frac{U}{2a^2}$  avec  $a \sim R_{H_2O}^2$  donne alors une valeur de  $79 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'eau, ce qui est une très bonne approximation pour cette approche simpliste.

On peut donc dire que la tension de surface entre un liquide et un gaz est une mesure de la cohésion interne des molécules du liquide. En effet, des liquides dont la cohésion n'est due qu'aux forces de Van der Waals ( $U \sim k_bT$ ) comme la plupart des huiles ont des valeurs plus faibles (typiquement  $20 \text{ mN.m}^{-1}$ ). À l'inverse un métal comme le mercure, liquide à température ambiante, a une énergie de cohésion beaucoup plus élevée, de même que sa tension de surface ( $\sim 500 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Une conséquence de ce lien entre cohésion interne et tension superficielle est l'effet de la température. Plus cette dernière est élevée, plus les molécules sont agitées et moins elles sont cohésives. Pour un liquide pur, une augmentation de la température entraîne une baisse de la tension de surface.

Tension ? Il apparaît que puisqu'établir une surface coûte de l'énergie et que tout système cherche à minimiser son énergie, toute surface exerce une force de rappel sur ses contours, orientée perpendiculairement et vers l'intérieur de ce contour. L'analyse dimensionnelle nous montre d'ailleurs que la tension de surface est également homogène à une force par unité de longueur (newton par mètre), c'est pourquoi on parle de "tension" de surface.

Une autre conséquence de ces observations, la plus pertinente dans le contexte de ce travail, se fait sentir en pensant l'équilibre, brisé, des forces à la surface. La résultante de ces forces dans le cas d'une surface plane est orientée vers le gaz (dans le cas d'une interface liquide/gaz) et n'est orientée à l'échelle macroscopique vers aucun point en particulier. C'est en général sous l'effet de son poids qu'une surface peut être plane. En revanche, dès lors que la surface est courbée, le centre de la courbure détermine l'orientation de tous les éléments de surface, et donc de la force correspondante, vers ce centre de courbure.

1. qui doit son nom au physicien italien Amedeo Avogadro 1776-1856

Puisque les bulles sont des objets qui existent de façon suffisamment stable pour que l'on puisse les voir, il doit exister un phénomène qui équilibre cette force : c'est la pression capillaire.

Plus la surface est courbée, plus l'intensité de convergence de ces forces est grande et plus la force qui l'équilibre le sera aussi. À l'échelle macroscopique, il s'agit d'une force par unité de surface et donc d'une pression. On doit la compréhension physique de la relation entre pression et courbure d'une interface à Thomas Young, physicien anglais, en 1804 et sa formalisation mathématique (en ce qui concerne l'expression de la courbure en particulier) à Pierre-Simon Laplace, physicien français, l'année suivante. En définitive, la différence de pression entre deux milieux  $a$  où la pression est  $P_a$  et  $b$  où la pression est  $P_b$  au travers d'une interface de courbure  $C$  [ $\text{m}^{-1}$ ] s'écrit :

$$P_b - P_a = \gamma C. \quad (2.1)$$

Dans le cas d'une goutte sphérique, sa valeur est  $\frac{2}{R}$ ,  $R[\text{m}]$  étant le rayon de la goutte. La courbure est une grandeur algébrique (elle peut être positive ou négative) et définie de telle sorte que la pression soit plus importante à l'intérieur d'une surface concave (dans la goutte) qu'à l'extérieur.

### 2.1.2 Les tensioactifs

Certaines molécules présentent une affinité importante avec l'eau. C'est par exemple le cas du sel de table,  $\text{NaCl}$  qui en solution se décompose en ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  qui, étant chargés, trouvent dans l'eau (qui est elle-même une molécule polarisée) un environnement énergétique favorable. De façon générale, les molécules polaires ou les ions sont solubles dans l'eau ; on dit qu'elles sont hydrophiles. À l'inverse, lorsque tous les atomes sont les mêmes, qu'ils ont tous une électronégativité faible, ou que la symétrie compense les dipôles induits, les molécules sont apolaires et peu solubles dans l'eau ; on parle alors de molécules hydrophobes. Il existe un troisième cas, intermédiaire, qui concerne des molécules plus complexes présentant des parties polaires et donc hydrophiles et des parties apolaires et donc hydrophobes : ce sont les molécules dites amphiphiles. Elles trouvent leur environnement énergétique optimal à l'interface, où elles peuvent se conformer de façon à immerger leur(s) partie(s) hydrophiles tandis que leur(s) partie(s) hydrophobes émergent, abaissant ainsi la tension de surface.

Elles jouent un rôle absolument central dans l'évolution dynamique des interfaces. Elles leur confèrent la possibilité de soutenir une contrainte, d'où il découle une discipline fondée sur la rhéologie des matériaux, mais à deux dimensions, appelée rhéologie des interfaces. Ces molécules sont omniprésentes, tant dans les applications quotidiennes ou industrielles qui font appel à des films fins (savons, cosmétique, agroalimentaire, émulsions, etc.), que dans la nature (tensioactifs pulmonaires, surface des océans, etc.). En faisant varier leurs propriétés (taille, coefficients d'adsorption/désorption à l'interface, diffusivité), on peut moduler les propriétés rhéologiques des interfaces. Ces molécules, si elles viennent préférentiellement aux interfaces, constituent aussi un pont entre physiciens ayant une approche en général hydrodynamique, rhéologique ou thermodynamique des interfaces et chimistes se concentrant plutôt sur leur conformation dans leur milieu et leur synthèse.

Il existe ainsi une famille de tensioactifs, appelés bromure d'alkyletriméthylammonium (alkyletriméthylammonium bromide en anglais) dont la structure est représentée sur la figure 2.2. Leur formule brute est  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , parfois aussi noté  $\text{C}_n\text{TAB}$ . La partie alkyle désigne la "queue" hydrocarbonée, dont on peut faire varier la longueur. Cette partie

de la molécule est apolaire et donc hydrophobe. La partie bromure de triméthylammonium se dissocie en solution aqueuse pour former deux entités chargées, laissant la partie triméthylammonium, chargée +, liée à la queue alkyle. Parce qu'elle est chargée, cette partie présente une forte affinité avec l'eau. Ces molécules sont très utiles en laboratoire pour plusieurs raisons. En faisant varier la longueur de la chaîne alkyle, on peut modifier les propriétés du tensioactif (solubilité, diffusivité, ...) sans modifier sa nature chimique, ce qui permet d'isoler l'effet d'un paramètre sur l'évolution d'un système. D'autre part, par comparaison avec d'autres tensioactifs très utilisés comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), les  $C_n$ TAB peuvent être facilement purifiés et ne se dégradent pas au cours du temps. On peut alors parler de boucle de rétroaction positive en disant que du fait de leurs bonnes dispositions pour des études fondamentales, elles sont très bien connues, ce qui renforce encore leur intérêt [33].

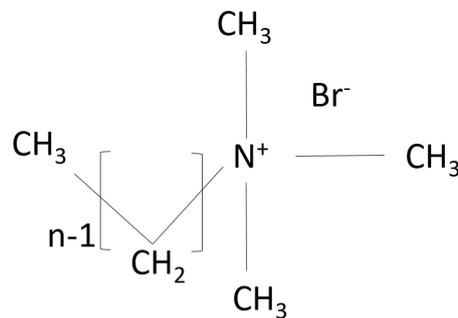


FIGURE 2.2 – Représentation schématique d'une molécule tensioactive, composée d'une partie alkyle liée à une "tête" tryméthylammonium chargée positivement en solution aqueuse tandis qu'un ion bromure chargé négativement s'est dissocié.

Un élément essentiel concernant les tensioactifs est leur propension à s'auto assembler dans le volume, au-delà d'une certaine concentration : les objets alors formés sont appelés micelles et sont connus comme tels depuis 1913 suite à une première étude [34] par le britannique McBain sur les processus en jeu dans les propriétés détergentes du savon. Les parties hydrophobes des molécules se rapprochent les unes des autres permettant ainsi d'atteindre un optimum énergétique. La concentration à partir de laquelle des tensioactifs forment des micelles est appelée concentration micellaire critique (cmc). Puisque les tensioactifs baissent la tension de surface, les isothermes d'adsorption, comme celles montrées sur la figure 2.3 [33], permettent de mesurer cette concentration seuil, à partir de laquelle la tension de surface stagne (ou presque) et ce même si la présence d'une interface n'est pas nécessaire pour la formation des micelles. Ces objets aux propriétés parfois étonnantes suscitent un certain enthousiasme, bien résumé dans cette revue, "le monde merveilleux des micelles" [35].

### 2.1.3 Forme d'une bulle à la surface d'un bain liquide

#### 2.1.3.1 À l'échelle de la bulle

La question de la forme d'une bulle à la surface est importante parce qu'elle détermine comment varie la courbure au niveau du raccord avec le bain, et donc le gradient de pression capillaire qui est un moteur de l'écoulement du liquide dans le film (avec éventuellement la gravité) et donc de son amincissement. Si on crée une bulle de gaz dans un

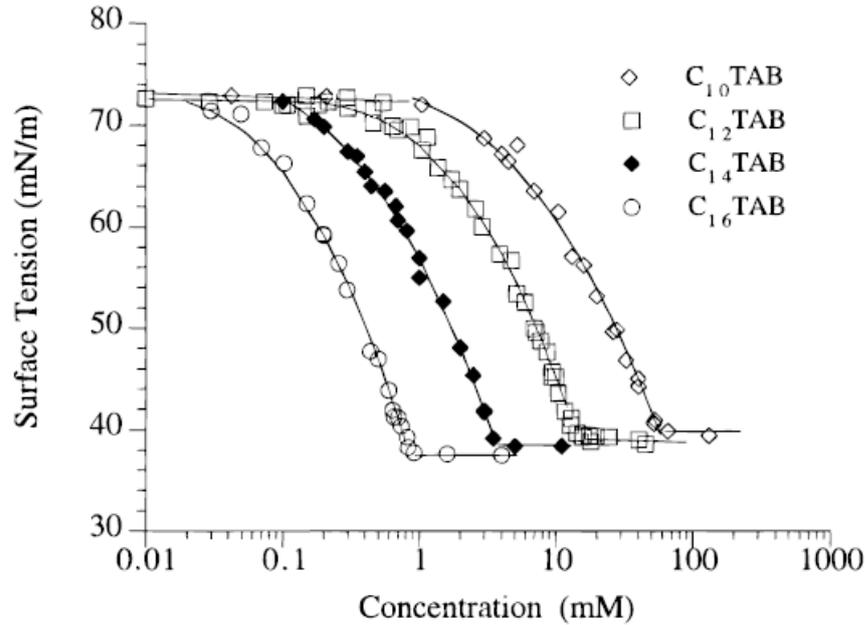


FIGURE 2.3 – Isothermes d’adsorption pour quelques molécules de la famille des bromures d’alkyletriméthylammonium extraites d’un article de V. Bergeron [33].

liquide, celle-ci va remonter. Une fois à la surface, elle entraîne un film de liquide au-dessus de la surface initiale et si ce film est suffisamment stable, elle peut être maintenue en position par la tension de surface qui exerce au niveau du ménisque une force de rappel vers le bas qui peut contrer la gravité (voir figure 2.4). La solution du problème repose donc sur une compétition entre flottabilité (poussée d’Archimède) et forces capillaires et repose sur la résolution de l’équation d’Young-Laplace. Un nombre adimensionné qui intervient systématiquement dans la résolution de ce problème est donc le nombre de Bond [36], du nom d’un physicien anglais (1897-1937), parfois aussi appelé nombre de Eötvös<sup>2</sup> :

$$Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma}, \quad (2.2)$$

où  $\rho$  est la densité du liquide (on néglige la densité du gaz) et  $g$  [m.s<sup>-2</sup>] l’accélération de la pesanteur. Ici, la longueur  $L$  n’est pas le rayon de la bulle, qui n’est pas circulaire dans le cas général. C’est une grandeur qui est liée à la taille de la bulle et qui définit l’amplitude relative des deux forces en présence [37]. Par la suite, nous fixerons  $L = R$  à l’instar de [38], où  $R$  [m] est le rayon de courbure de la partie émergée de la bulle. On peut remarquer que ce nombre peut se réécrire en fonction de la longueur capillaire, qui est une longueur qui apparaît naturellement dans tous les problèmes faisant intervenir une force capillaire et la gravité (comme un ménisque au raccord entre une surface libre et une paroi perpendiculaire par exemple). Elle s’écrit  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ . On a alors  $Bo = \frac{R^2}{l_c^2}$ .

La figure 2.4, adaptée de l’article de Teixeira *et al.* [38] montre les différents paramètres permettant de caractériser la forme d’une bulle. On peut distinguer trois zones : la calotte (de +m à +H), à l’intérieur de laquelle  $\Delta P$ , la différence de pression entre l’intérieur de la bulle et l’atmosphère, vérifie :  $\Delta P = \frac{4\gamma}{R}$  ; la partie interne de la bulle (de -d à +m), qui

2. Physicien né à Buda dans l’empire autrichien en 1848, en pleine révolution hongroise et mort dans celle qui s’appelait désormais Budapest en Hongrie en 1919. L’université de Budapest porte son nom depuis 1950.

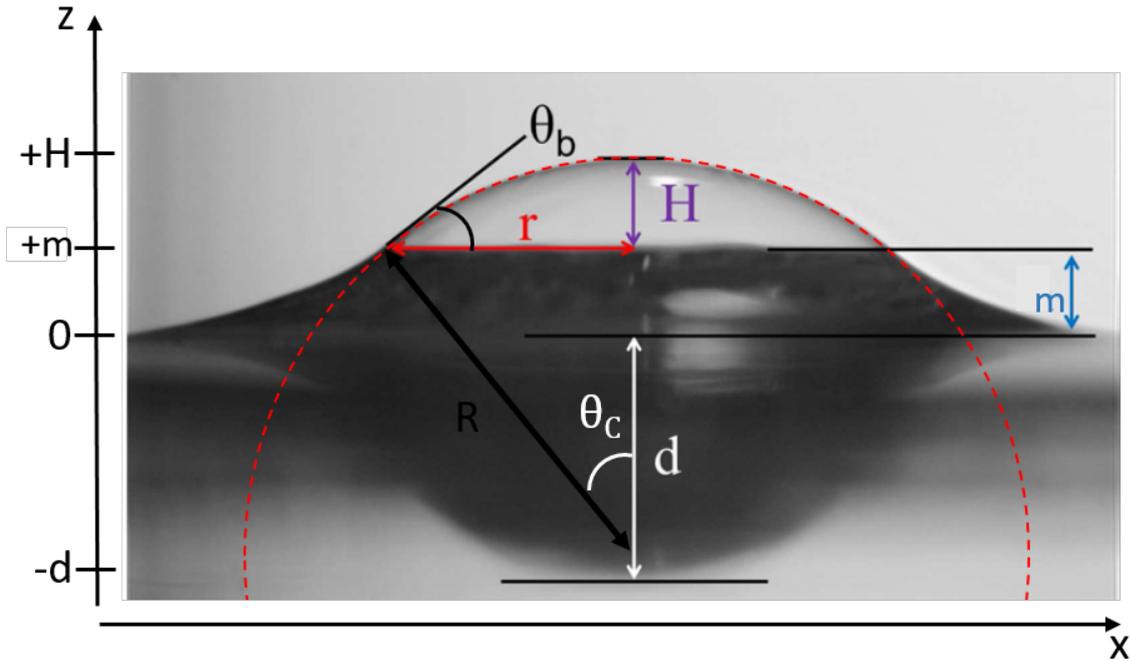


FIGURE 2.4 – Adaptée de [38]. Image d'une bulle à la surface d'un bain liquide, avec les notations utilisées ici. L'axe vertical est noté  $z$  et horizontal  $x$ .  $\theta_b$  est l'angle entre l'horizontale et la tangente au profil de la calotte sphérique en haut du ménisque,  $\theta_c$ , l'angle entre la verticale et le segment qui relie le centre de courbure de la calotte sphérique avec le haut du ménisque,  $H$  est la hauteur de la calotte sphérique,  $m$  celle du ménisque.  $d$  est la profondeur de la cavité sous la surface.  $R$  est le rayon de la calotte sphérique et  $r$  le rayon du cercle défini par le sommet du ménisque.

comprend toute l'interface immergée jusqu'en haut du ménisque, où la courbure  $\kappa_i$  et la pression hydrostatiques interviennent :  $\Delta P = \gamma\kappa_i + \rho gz$ , où  $z$  est la coordonnée verticale ; enfin, la partie externe du ménisque (de 0 à  $+m$ ), qui relie le pied de la bulle au bain et dans laquelle la courbure  $\kappa_e$ , qui est parfois approximée par

$$\kappa_e \approx \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2\right)^{3/2}}$$

est donnée par :  $\gamma\kappa_e = \rho gz$ . Pour résoudre cette équation différentielle, la condition aux limites est  $\lim_{x \rightarrow \infty} z = 0$  où l'origine de l'axe  $z$  est la surface du bain. Cette condition est difficile à exploiter numériquement, ce qui entraîne une difficulté supplémentaire.

Toutes les approches visant à modéliser la forme d'une bulle de surface font l'hypothèse que la partie émergée de la bulle est une calotte sphérique, conformément au principe de minimisation d'énergie. Cela revient à négliger le poids du film, ce qui est valable pour des bulles dont le rayon est inférieur à environ 10 cm [39]. Plusieurs auteurs ont travaillé sur la résolution mathématique de l'équation de Young-Laplace, qui n'a pas de solution analytique [37, 38, 40–42].

Deux cas limites sont facilement identifiables. Pour les très faibles valeurs de  $Bo$  (les très petites bulles par exemple) la flottabilité est faible et ne parvient pas à vaincre la tension de surface. La situation est donc celle d'une bulle sphérique qui reste juste sous le niveau du bain. À l'inverse pour une grosse bulle (mais tout de même moins de 10 cm),

la bulle prend la forme d'une hémisphère (avec un angle de contact  $\theta_b$  de  $90^\circ$  entre la calotte et le ménisque). Dans le cas de bulles suffisamment petites pour que la tension de surface domine mais suffisamment grosses pour émerger partiellement au-dessus du bain et former un film, l'équilibre de la pression dans la bulle est dominé par la pression capillaire. La partie émergée est alors une calotte sphérique dont le rayon de courbure est deux fois plus grand que celui de la partie immergée puisqu'il faut franchir deux interfaces dans le premier cas et une seule interface dans le deuxième cas. Cette approximation est valable par exemple pour des bulles de champagne, de rayon environ  $500 \mu\text{m}$  [13].

Dans la suite, la forme de la bulle n'interviendra qu'à travers un facteur géométrique qui apparaît lorsque l'on écrit la conservation de la masse, qui est le rapport entre le périmètre  $P$  du cercle qui délimite le sommet du ménisque et la surface  $S$  de la calotte sphérique. Pour déterminer cette grandeur, on considère que la bulle est axisymétrique. La demi-longueur de la calotte (dans une vision à 2D) est  $E = R\theta_c$  d'où  $S \approx \pi(R\theta_c)^2$ . Un simple raisonnement géométrique permet de voir que l'angle  $\theta_c$  est exactement égal à l'angle de contact  $\theta_b$  entre le ménisque et le film. Le rayon du cercle qui définit le sommet du ménisque est donc  $r = R \sin(\theta_c)$  d'où  $P = 2\pi R \sin(\theta_c)$ . On a donc :

$$\frac{P}{S} \approx \frac{2 \sin(\theta_c)}{R\theta_c^2}. \quad (2.3)$$

Pour tous les angles  $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ ,  $\frac{\sin(\theta)}{\theta} \sim 1$  à quelques pour cent près et on peut donc réécrire  $\frac{P}{S} \sim \frac{2}{R\theta_c} = \frac{2}{E}$ . En écrivant un équilibre des forces valable dans la limite des petites bulles ( $R < l_c$ ) et des petits angles, on trouve l'expression  $E = \frac{R^2}{l_c}$ . Ce passage à la limite des petites bulles et son lien avec la forme de la bulle est évalué [18] *via* une comparaison avec la forme d'une bulle modélisée et est estimé valable jusqu'à  $R = 5l_c$  soit  $\text{Bo}=25$ . De là :

$$\frac{P}{S} \sim \frac{l_c}{R^2}, \quad (2.4)$$

trouvée par Lhuissier & Villermaux [18] et réutilisée par Poulain & Bourouiba [28, 43].

Pour des bulles plus grandes, on peut faire le raisonnement suivant. Pour une calotte sphérique de hauteur  $H < R$  comme sur la figure 2.4, on a  $S = 2\pi RH$  et  $P = 2\pi r$  avec  $r = R \sin(\theta_b)$ . Par ailleurs on a  $H = R(1 - \cos(\theta))$ . On a donc  $\frac{P}{S} = \frac{\sin(\theta)}{R(1 - \cos(\theta))}$ . On peut dire en première analyse que, comme pour tout angle  $\theta_b > 55^\circ$ , ce qui est vrai pour tout Bond supérieur à 10 [38], on a au plus un facteur 2 entre cette quantité et la valeur exacte pour une demi-sphère ( $\theta_b = 90^\circ$ ). On peut donc approximer le rapport  $P$  sur  $S$  avec cette valeur exacte, soit :

$$\frac{P}{S} \sim \frac{1}{R}. \quad (2.5)$$

### 2.1.3.2 Le pincement

Dans leurs travaux pionniers publiés en 1959 Mysels, Shinoda et Frankel [44] observent que des films plans verticaux dont les interfaces sont mobiles présentent une caractéristique remarquable. Quelques figures extraites de cette publication, qu'on peut qualifier ici d'historiques sont visibles sur la figure 2.5. Le temps caractéristique de drainage au sein d'un tel film est proportionnel à la largeur du film (*ie* de celle du cadre avec lequel on crée le film, voir figure 2.5c), ce qui est une signature expérimentale d'un effet des bords dominant le processus de drainage dans son ensemble. Ils observent par ailleurs que certaines portions du film remontent le long des bords (figures 2.5a et b) et fournissent

l'explication suivante. Au raccord entre le film plan au centre du cadre et le ménisque sur les parois verticales du cadre, il existe une zone où le gradient de pression induit par la courbure du ménisque crée, par succion capillaire, un amincissement local du film. Cette zone d'épaisseur moindre se déstabilise puis remonte par gravité, ce que l'on peut comprendre aujourd'hui à l'aide d'une densité à deux dimensions qui est le produit de la densité du liquide et de l'épaisseur locale du film, telle que définie par Adami *et al.* [45]. Ces zones qui remontent remplacent progressivement des éléments épais par des éléments fins en haut du film. Ce processus constitue donc une contribution nette à l'amincissement du film qui est postulée dominante par Mysels *et al.* qui vont en outre lui donner un nom : la régénération marginale. Ajoutons que les auteurs ont également observé que ce phénomène n'existe pas dans le cas d'interfaces rigides.

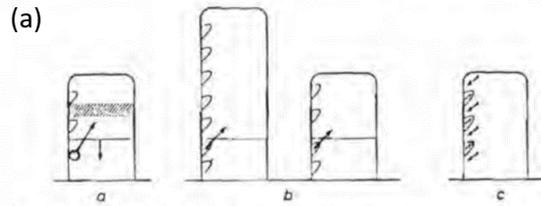


FIG. 4-6. (a) The descent of a given thickness could be caused either by generation of fresh surface above it or by the crossing of a thinner region. (b) Thinner regions are generated all along the vertical edges in both frames yet the rate of descent is the same, hence (c) there must be consumption of an equal area of thicker film near the site of generation of thin film, so that crossing alone causes descent.

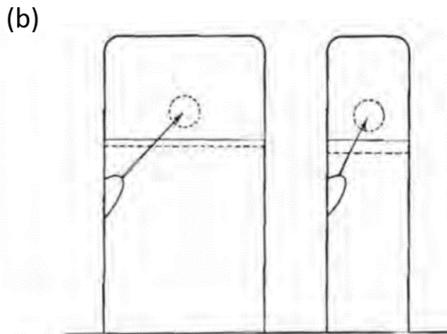


FIG. 4-8. Generation of same area of thinner film along the border must cause a slower rate of descent in the wider frame.

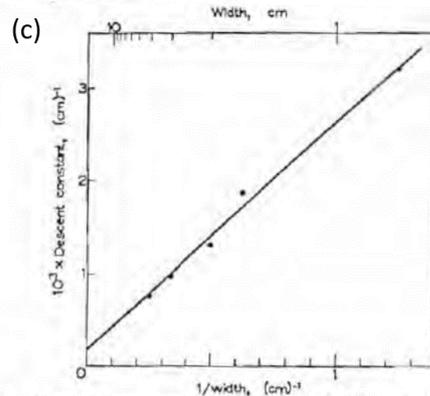


FIG. 4-9. The descent constant of the silver-black boundary is nearly inversely proportional to the width of the frame.

FIGURE 2.5 – Figures issues de la première publication par Mysels *et al.* [44] qui s'intéressent au phénomène dorénavant connu sous le nom de régénération marginale.

Ce pincement a fait l'objet de travaux notamment théoriques pour comprendre son évolution et offrir un cadre au sein duquel penser l'instabilité à l'origine de la régénération marginale [46–51]. En particulier, nous citerons ici deux travaux qui portent chacun sur un cas limite eu égard à la condition limite.

Dans la limite rigide, Aradian, Raphaël et de Gennes [52] publient en 2001 le seul modèle analytique disponible à ce jour sur l'évolution du pincement dans le temps, à ma connaissance. Sur l'étape de la formation du pincement, ils disent qu'une connaissance précise et hors de portée de l'état initial du système est requise pour traiter cette étape. Ils estiment cependant le temps typique de formation du pincement  $t_{\text{relax}} = \frac{3}{V^*} \frac{r^4}{h_0^3}$ , où  $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$  est la vitesse capillaire.  $t_{\text{relax}}$  est un temps typique pour qu'un bourrelet d'épaisseur  $h_0$  soit lissé par la courbure qu'il a induite. Pour finir, il s'appuie sur le fait qu'une description

détaillée du phénomène n'est pas essentielle pour analyser l'évolution du pincement après sa formation.

Le système étudié par ces auteurs est représenté sur la figure 2.6. Un film de largeur semi-infinie (à l'extension horizontale très grande devant les autres échelles de longueur du problème) et d'épaisseur  $h_0$  est attaché à une fibre au travers d'un ménisque d'extension horizontale  $r$ . On a un rapport d'aspect  $\epsilon = \frac{h_0}{r} \ll 1$ . Au raccord entre la zone centrale (le film) et le ménisque, il existe une zone pincée d'extension horizontale  $w$  et d'épaisseur  $h_p$ , asymptotiquement petite devant  $h_0$ . La longueur à travers laquelle la zone centrale d'épaisseur  $h_0$  se raccorde à l'épaisseur du pincement est notée  $l$ . L'échelle des vitesses est donnée par la vitesse capillaire. L'analyse consiste à résoudre l'équation de continuité dans les trois zones du film prises séparément, en imposant le raccord asymptotique des solutions. Nous explicitons ici les hypothèses physiques qui sont faites pour résoudre le système. (i) La tension de surface est prise égale dans les trois zones. (ii) L'écoulement dans le film et dans le pincement est tel que la vitesse s'annule aux interfaces. En calculant le rapport entre le différentiel de tension de surface nécessaire pour que l'interface soit effectivement rigide et la valeur prise constante de la tension de surface, on trouve un résultat d'ordre 2 en  $\epsilon$ . Les deux hypothèses sont donc valables ensemble aux ordres inférieurs. Le différentiel de pression entre le film et le ménisque induit un pincement dont l'épaisseur est faible devant celle du film. Ce pincement doit donc relaxer autant que faire se peut et induit lui-même un écoulement. Puisque le pincement est d'épaisseur moindre, la résistance visqueuse à l'écoulement y est maximum ; l'écoulement de relaxation est donc orienté vers le film.

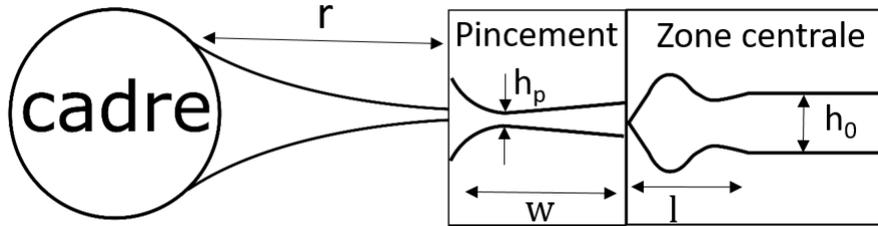


FIGURE 2.6 – Représentation schématique du pincement tel qu'il est analysé par Aradian *et al.* [52].

Les résultats importants portent sur l'évolution des longueurs caractéristiques du pincement.  $l$ , la longueur caractéristique à travers laquelle le film d'épaisseur  $h_0$  raccorde le pincement évolue selon :

$$l \sim rT^{1/4} \propto t^{1/4} \quad (2.6)$$

où  $T = \frac{t}{t_{relax}}$ . En outre, le modèle prédit l'existence d'oscillations capillaires entre le pincement et la zone centrale, schématiquement représentées sur la figure 2.6. Dans le pincement, l'analyse donne, pour les tailles caractéristiques du pincement :

$$\frac{h_p}{h_0} = \epsilon \frac{A^2}{2rc} T^{-1/2} \propto t^{-1/2}, \quad (2.7)$$

$$\frac{w}{h_0} = \epsilon \frac{A^2}{2rc} T^{-1/4} \propto t^{-1/4}. \quad (2.8)$$

Ici,  $A$  est une constante déterminée numériquement ( $A \sim 1.591$ ), et  $c$  [ $\text{m}^{-1}$ ] est la courbure du ménisque. Nous avons donc une zone de raccord entre le film et le pincement qui s'étend en  $t^{1/4}$ . Le pincement a une extension et une épaisseur qui diminuent avec le temps respectivement en  $t^{-1/4}$  et en  $t^{-1/2}$ .

Ce modèle, qui date de 2001, présente une contradiction apparente. Comme énoncé plus haut, les observations de Mysels *et al.* sur la régénération marginale ont été réalisées pour des films *mobiles*. Or, le modèle proposé repose sur des interfaces rigides. Cet état de fait conduit Howard Stone, de l'université de Princeton et Peter Howell, de l'université d'Oxford, à explorer le système dans la limite opposée, celle d'une mobilité *parfaite* de l'interface. Leur modèle [53], publié en 2005, permet de tirer la conclusion suivante : dans le cas fluide, le pincement n'existe pas. À l'heure actuelle (autant que je sache), le cas intermédiaire d'interfaces partiellement mobiles n'a d'approche qu'expérimentale, incontestable donc, et nous force à accepter l'existence d'un pincement dans ce cas. On verra en effet à la section 2.2.3 que ni les interfaces parfaitement fluides, ni les interfaces parfaitement rigides, ne permettent de modéliser correctement le drainage dans les films de savon qui, par ailleurs, exhibent un phénomène de régénération marginale. Quelques auteurs ont étudié expérimentalement [47], théoriquement [46, 54] ou les deux [18, 55] l'instabilité subséquente à ce pincement et plus particulièrement son impact sur la dynamique globale du film. Nous y reviendront au chapitre 5.

## 2.2 Écoulements dans un film liquide

### 2.2.1 Les fondamentaux

Pierre-Gilles De Gennes (1932-2007), physicien français, dans sa préface à la seconde édition de l'incontournable (du moins pour les étudiants français) "Hydrodynamique Physique" [56], écrit : "la mécanique des fluides est une auberge espagnole où chacun y trouve ce qu'il y apporte". Cela semble particulièrement vrai de la science des interfaces fluides, qui relèvent bien souvent de départements de chimie à l'étranger, là où, peut-être en partie du fait de l'influence de de Gennes, elle est plutôt intégrée dans la physique en France. Certains ingrédients interviennent tout de même invariablement dans les problèmes de mécanique des fluides. Le plus célèbre d'entre eux est l'équation de Navier-Stokes. Au départ, c'est une application du Principe Fondamental de la Dynamique énoncé par Newton (1643-1727) en 1687. Claude-Henri Navier (1785-1836), ingénieur français, introduit pour la première fois les effets de la viscosité dans la description du mouvement d'un fluide. Il donne ainsi sa forme finale à notre équation pour la première fois, mais le fait en se basant sur une approche moléculaire qui, à l'époque, est incohérente avec le formalisme continu qu'il utilise. C'est lorsque George Gabriel Stokes (1819-1903), physicien britannique, retrouvera le même résultat avec des arguments de mécaniques des milieux continus que cette équation sera acceptée par la communauté scientifique (la ressource bibliographique originale est [57] mais l'extrait pertinent est aussi disponible ici [58]). Cette équation peut s'écrire :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \rho \mathbf{f} - \nabla P + \eta \Delta \mathbf{v}, \quad (2.9)$$

où  $\rho$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] est la densité,  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] est le vecteur vitesse,  $\mathbf{f}$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ] est une force en volume (la pesanteur ou la force électrostatique dans le cas de fluides chargés),  $P$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ] la pression et  $\eta$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] la viscosité. Les quantités apparaissant en gras sont des champs vectoriels. La notation  $\nabla$  désigne l'opérateur nabla qui attribue

à une variable son gradient : un vecteur dont la direction et la norme caractérisent les variations locales de cette variable. Enfin, l'opérateur  $\Delta$  désigne l'opérateur laplacien vectoriel, vecteur qui caractérise la courbure locale d'un champ vectoriel, ici du champ de vitesse du fluide.

Deux hypothèses sont intrinsèques à cette équation : le fluide est considéré comme isotrope (sa viscosité est la même partout) et newtonien. Cette dernière assertion signifie que la dissipation d'énergie cinétique induite par la viscosité évolue linéairement avec le cisaillement au sein du fluide. Une autre hypothèse est faite ici qui consiste à considérer la densité comme constante, ce qui autorise à la sortir des opérateurs différentiels. C'est l'hypothèse de fluide incompressible, presque toujours vraie dans le cas des liquides. En projetant cette expression dans les trois dimensions de l'espace, on obtient autant d'équations ce qui explique que l'on parle souvent "des" équations de Navier-Stokes, précision d'autant plus importante que le nombre des équations constitutives d'un problème détermine le nombre d'inconnues que peut compter ce problème pour être résolu analytiquement (condition nécessaire).

Cette équation est extrêmement difficile à résoudre en tant que telle parce que : (i) elle doit être résolue dans les trois dimensions de l'espace, (ii) à cause du terme dit inertiel,  $\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ , en loi d'échelle  $\rho \frac{V^2}{L}$ , quadratique, elle n'est pas linéaire, (iii) le terme de dissipation visqueuse requiert deux intégrations par rapport à l'espace, ce qui détermine l'ordre de l'équation. En pratique, on se ramène souvent à des solutions approximées en négligeant certains termes. Fort de sa (relativement) nouvelle description des fluides visqueux, Stokes décrira des écoulements où les effets de viscosité sont importants devant les effets inertiels, en utilisant une version simplifiée de l'équation qui porte son nom :

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \nabla P - \rho \mathbf{f} \quad (2.10)$$

Pour justifier l'usage de cette équation, Stokes [59] a d'ailleurs implicitement défini ce qui est connu comme le nombre de Reynolds<sup>3</sup>, dont il a exploré la limite inférieure :

$$Re = \frac{\rho V L}{\eta}. \quad (2.11)$$

Une autre équation incontournable est la conservation de la masse qui, toujours sous l'hypothèse d'incompressibilité, revient à la conservation du volume et s'écrit :

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (2.12)$$

La divergence est une quantité scalaire qui décrit le flux local d'un champ vectoriel. Puisque le fluide est incompressible, la vitesse d'une particule fluide en un point donné ne peut pas contracter ou dilater le fluide et donc un flux entrant doit être compensé par un flux sortant de même amplitude.

### 2.2.2 Rhéologie des interfaces

Nous adoptons ici une vision mécanique du problème des interfaces, en cherchant à analyser la question de la condition aux limites. On veut savoir quelle est la vitesse du fluide à l'interface car c'est elle qui quantifie l'influence de cette dernière sur l'écoulement

3. Osborne Reynolds, physicien irlandais(1842-1912). Ce dernier ayant étudié systématiquement le comportement du champ de vitesse en faisant varier ce nombre adimensionnel [60], Sommerfeld, physicien allemand (1868-1951), le fera passer à la postérité sous le nom de nombre de Reynolds [61].

global dans un film. L'idée fondamentale qui gouverne l'écriture de cette condition est la continuité de la contrainte à l'interface, qui est conforme au principe d'action-réaction. Nous considérons ici l'équilibre des contraintes tangentielles à l'interface, pour des viscosités newtoniennes et dans la limite des petites déformations.

Quand on regarde un fleuve qui suit son cours par temps calme, on peut voir que des objets, comme une feuille d'arbre, qui se trouvent sur la surface, se déplacent à la même vitesse que les objets dans le volume. C'est la signature de ce que rien à la surface ne vient contraindre le mouvement : il n'y a pas de cisaillement. C'est ce qu'on appelle la condition fluide ou encore de surface libre. Le liquide se déplace à la même vitesse en surface qu'en volume, comme si l'interface n'existait pas. La condition fluide se traduit par une contrainte nulle parallèlement à l'interface. C'est le cas en général à l'interface entre deux fluides homogènes. Le cas extrême inverse est celui de la contrainte infinie. C'est ce qu'il se passe au voisinage d'un solide, sauf pour les fluides "parfaits" (non visqueux). Cette condition se traduit par une vitesse du fluide à la paroi égale à celle de la paroi.

Qu'en est-il des films liquides fins ? Trois situations sont observées. Le cas des films liquides purs (sans tensioactifs) correspond à une condition aux limites de contrainte nulle. Le profil de vitesse est bouchon à l'ordre zéro (la vitesse est la même sur les interfaces et au centre du film), mais un gradient de vitesse vertical peut permettre de compenser par viscosité toutes les forces qui s'opposent à la création du film (gravité, tension de surface, inertie) [62]. L'écoulement est alors qualifié d'extensionnel. Une deuxième catégorie est celle de la contrainte infinie à l'interface, c'est à dire pour laquelle la vitesse s'annule, à l'instar d'un écoulement le long d'une surface solide. Cette situation peut se présenter lorsque des tensioactifs sont présents sur l'interface ce qui lui donne une capacité à maintenir une contrainte. Le profil de vitesse correspond alors à celui d'une conduite tel qu'il fût décrit de façon indépendante par les physiciens français Poiseuille (1797-1869) et allemand Hagen (1797-1884) dans les années 1840 : profil parabolique avec vitesse nulle à la paroi.

Bien souvent, cependant, la réalité se trouve entre les deux. La dissipation n'est pas nulle à l'interface, mais elle n'est pas non plus infinie. Il existe deux voies conceptuelles pour qualifier cet entre-deux. On peut parler de longueur de glissement qui est la distance à la paroi à laquelle il faudrait extrapoler le profil de vitesse parabolique pour que la vitesse s'annule [63, 64]. Une autre voie est celle de la vitesse de glissement qui est la vitesse du fluide à l'interface [31, 65]. Cette voie est prônée en particulier par les numériciens qui ne peuvent pas faire grand-chose d'une longueur de glissement pour adresser la question de la continuité de la contrainte à l'interface. Les interfaces présentant une vitesse interfaciale importante sont en général qualifiées de mobiles. Pour tenter de comprendre ces paramètres et leur sens physique, il faut écrire l'équilibre des contraintes à l'interface.

### 2.2.2.1 Viscoélasticité des interfaces

Commençons par écrire la contrainte à l'interface telle qu'on la trouve dans une revue récente de Jaensson & Vermant [66] :

$$\overline{\overline{\sigma}}_s = \gamma \overline{\overline{I}}_s + \overline{\overline{\sigma}}_{\text{visq}} + \overline{\overline{\sigma}}_{\text{elas}} \quad (2.13)$$

La notation  $\overline{\overline{X}}$  désigne un tenseur et  $\overline{\overline{I}}_s$  est l'opérateur identité surfacique. C'est une description analogue à celle de la rhéologie de volume, mais en deux dimensions, ce qui induit un changement dans les unités. La compression/dilatation n'est plus une variation de volume par unité de volume mais une variation de surface par unité de surface. De

même, la contrainte est exprimée en force par unité de longueur (et en force par unité de surface, homogène à une pression). L'équation 2.13 met en évidence l'existence de trois mécanismes distincts de résistance à la déformation sur l'interface. Le premier,  $\gamma \bar{\bar{I}}_S$  désigne la contrainte induite par la tension de surface. La réponse de la surface à la déformation, par analogie avec la rhéologie de volume, comporte également une réponse visqueuse qui s'écrit [66–68] :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{visq} = [(\eta_d - \eta_s) \text{div}^{2D} \mathbf{v}_S] \bar{\bar{I}}_S + \eta_s (\nabla_S \mathbf{v}_S \cdot \bar{\bar{I}}_S + \bar{\bar{I}}_S \cdot (\nabla_S \mathbf{v}_S)^T) \quad (2.14)$$

Les paramètres  $\eta_d$  et  $\eta_s$  [ $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ] désignent respectivement la viscosité surfacique de dilatation et de cisaillement. L'opérateur gradient surfacique est par définition  $\nabla_S = \bar{\bar{I}}_S \cdot \nabla$ . Le premier terme de l'équation 2.14 n'intervient que lorsqu'il y a compression ou dilatation de la surface (grossissement d'une bulle par exemple). Le deuxième décrit la dissipation visqueuse lorsqu'il y a cisaillement de l'interface.

Enfin, dans l'équation 2.13, le troisième terme  $\sigma_{\text{elas}}$  est un tenseur surfacique de Hooke (du nom du scientifique anglais du XVII<sup>e</sup>). Il décrit la réponse élastique d'une interface mais est nul pour des tensioactifs et n'interviendra pas plus avant dans ce manuscrit. Notons seulement qu'il fait lui-même intervenir deux paramètres (élasticité de cisaillement et de dilatation) : la contrainte totale sur l'interface fait donc intervenir un total de cinq paramètres qui peuvent ou non provoquer un même type de réponse (par exemple en compression dilatation une somme des deux viscosités intervient), ce qui donne une idée de la complexité du problème et explique les nombreux travaux de recherche actuels avec tous les outils disponibles (simulation, analyse, expérience) sur la rhéologie de surface. De plus, les quelques valeurs reportées dans la littérature pour  $\eta_s$  sont d'ordre  $10^{-7}$ - $10^{-8}$   $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour des solutions de tensioactifs communs comme le SDS ou le TTAB [69, 70] ; les réponses attendues sont donc d'une amplitude faible en cisaillement. Comme nous le verrons par la suite, ce paramètre n'en est pas moins crucial dans certains problèmes.

### 2.2.2.2 Écriture de la condition limite

Nous sommes maintenant en capacité d'écrire la continuité de la contrainte au franchissement d'une interface  $S$  entre un volume  $v,1$  de fluide et un volume  $v,2$  d'un autre fluide immiscible :

$$(\bar{\bar{\sigma}}_{v,1} - \bar{\bar{\sigma}}_{v,2}) \cdot \mathbf{n} = \text{div}^{2D} \bar{\bar{\sigma}}_s \quad (2.15)$$

La différence entre la contrainte exercée par le milieu 1 et celle exercée par le milieu 2 sur une interface est équilibrée par la divergence 2D de la contrainte définie plus haut. Prendre la divergence de  $\bar{\bar{\sigma}}_s$  avec les paramètres viscoélastiques constants fait apparaître un terme qui mérite qu'on s'y attarde : le gradient de tension de surface. Si une cause quelconque entraîne une variation locale de la tension de surface, alors une force de rappel s'exerce depuis les éléments de faible tension de surface (qui tirent moins sur leurs contours) vers les éléments de forte tension de surface. Cette force se comporte comme une élasticité qui est dite de Gibbs-Marangoni<sup>4</sup>.

$$E = A \frac{\partial \gamma}{\partial A} \quad (2.16)$$

4. Physiciens respectivement états-unien et italien ayant travaillé entre la deuxième moitié du dix-neuvième et le début du vingtième siècle.

où  $A$  [m<sup>2</sup>] est une aire. Comme  $\gamma$  est homogène à une pression à 2D,  $E$  est bien ce qu'on peut appeler une élasticité. On peut distinguer trois cas dans lesquels cette force, qui en pratique est appelée effet Marangoni, se manifeste :

- lorsqu'un gradient de température apparaît sur la surface (chauffage par un laser par exemple), on parle de Marangoni thermique.
- à l'interface entre l'air et deux fluides miscibles et mélangés dont la volatilité (propension à s'évaporer) et la tension de surface sont différentes, une zone peut se trouver en surplus d'une des deux espèces sur sa surface par rapport à l'autre et entraîner un effet Marangoni, dit solutal (c'est un anglicisme). La faible épaisseur du ménisque au contact de la paroi d'un verre de vin, la volatilité supérieure de l'éthanol et la tension de surface supérieure de l'eau sont les trois ingrédients qui expliquent l'ascension de liquide qui donnera naissance aux fameuses larmes de vin.
- Enfin, toutes choses égales par ailleurs, si on met une goutte de liquide vaisselle (dont les propriétés tensioactives sont à l'origine de la détergence) sur une surface d'eau, les zones de faible tension de surface autour du liquide vaisselle par rapport à la surface vierge au loin vont générer une contrainte interfaciale de façon à homogénéiser la couverture en tensioactifs et donc la tension de surface. En général, ce troisième effet est lié à la (thermo-)dynamique des espèces tensioactives dans les détails de laquelle nous n'entrons pas ici (voir par exemple [71] pour aller plus loin).

### 2.2.3 Loi de drainage et régénération marginale

Des films plans ou courbés, horizontaux ou verticaux ; des films de liquides purs, visqueux ou non ; des films très minces, où les effets des forces de courte portée (Van der Waals, électrostatiques, stériques) ou encore des effets de confinement peuvent apparaître ; des interfaces fluides, partiellement ou complètement ; toutes les combinaisons possibles entre ces différents systèmes... La zoologie des films libres est plutôt riche et cette section n'a pas vocation à en dresser le tableau complet.

Quelques grandes lignes peuvent être dressées. Pour des bulles faites à partir de liquides purs très visqueux, Debrégeas [72] décrit une décroissance exponentielle du film à l'apex, dont le temps caractéristique dépend de la forme de la bulle [73, 74]. Pour des films mobiles stabilisés par des espèces tensioactives, Champougny *et. al* [63] ont bien montré que l'ordre de grandeur du temps caractéristique de drainage mesuré est incompatible à la fois avec une condition aux limites rigide ou fluide. Un modèle de transition continue entre les conditions fluide et rigide a été proposé par Bhamla *et. al* [75]. Champougny *et. al* [63] parviennent à décrire leur système en termes d'une longueur de glissement, dont ils trouvent qu'elle varie selon la concentration de tensioactifs dans la solution et qui correspond à une condition aux limites intermédiaire. Enfin, deux modèles incorporent dans leur description les effets de la régénération marginale qui, en cela qu'elle remplace des portions épaisses de film par des portions fines, constitue une contribution nette à l'amincissement du film.

Nous nous bornerons à ces deux modèles dont nous nous réservons au cours de notre développement. Ce sont en effet les plus consistants dans l'objectif d'étudier le problème du drainage dans son ensemble, c'est à dire en tenant compte de la régénération marginale. Le premier concerne les bulles de surface et a été publié en 2011 par Lhuissier, au cours de sa thèse, et Villermaux [18]. Il permet pour la première fois de rationaliser la décroissance algébrique (en  $t^{-2/3}$ ) observée de l'épaisseur du film au sommet d'une bulle de surface. Le second concerne le drainage d'un film savonneux plan vertical et a été proposé en 2017

par Seiwert, Kervil, Nou et Cantat [55]. À ce jour, c'est le modèle le plus rigoureux pour expliquer la dépendance du drainage à l'épaisseur du cadre à partir duquel on crée ce film. En outre, il fournit la première mesure de l'extension de surface au cours de ce processus.

### 2.2.3.1 Drainage des bulles de surface : Lhuissier & Villermaux 2011

Dans ce papier très complet, qu'on peut difficilement qualifier tant il relève à la fois de la revue et d'un article de recherche, les auteurs étudient, entre autres, le drainage de bulles d'eau "sale" (eau du robinet ou de mer). Ces bulles sont considérées comme représentatives de celles qui se forment à la surface des océans. C'est effectivement le cas en termes de tension de surface, environ  $1 \text{ mN.m}^{-1}$  inférieure à celle de l'eau pure, considérée comme une signature d'une concentration similaire d'impuretés tensioactives, quelle que soit leur nature. Le rayon de courbure de la calotte est tel que toutes les bulles ont un nombre de Bond inférieur à 25, de façon à ce que le rapport entre le périmètre du cercle qui délimite le sommet du ménisque et la surface de la calotte sphérique puisse s'écrire :  $\frac{P}{S} \sim \frac{l_c}{R^2}$ , voir équation 2.4. Un schéma de la situation est fourni sur la figure 2.7.

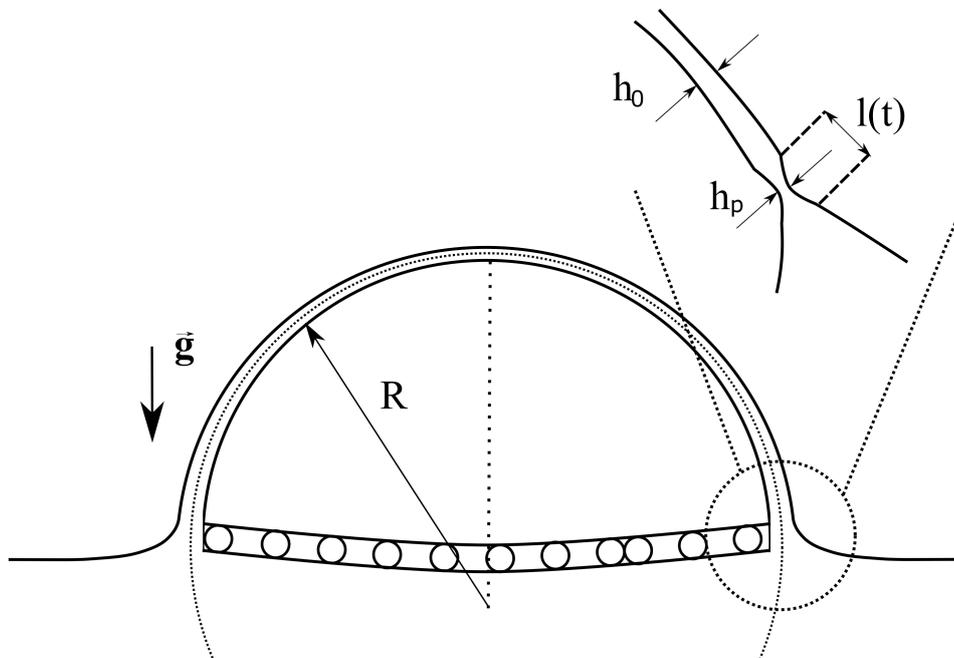


FIGURE 2.7 – Représentation schématique d'une bulle à la surface d'un bain liquide. La forme de la cavité correspond qualitativement à celle d'une bulle centimétrique. La double ligne avec les cercles représente la zone de pincement (pas à l'échelle) et les cellules de régénération marginale.

Pour résoudre le problème du drainage, l'épaisseur dans la calotte est supposée constante à cause du mélange turbulent induit par la présence de la régénération marginale. Une indication expérimentale qui vient renforcer cette hypothèse est la vitesse constante d'ouverture du trou juste après la rupture du film. GI Taylor (1886-1975) [76], physicien britannique et F.E.C Culick [77] vraisemblablement états-unien et potentiellement toujours en vie, ont proposé différents modèles qui aboutissent au même résultat pour calculer cette vitesse :

$$V_{\text{Taylor-Culick}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h}}. \quad (2.17)$$

On peut obtenir ce résultat en écrivant l'équilibre entre la tension de surface qui tire sur les contours d'un film que plus rien ne tient (les contours du trou en fait) et l'inertie d'un bourrelet qui accumule de la masse à mesure que le film se rétracte. Dans sa thèse, Lorène Champougny [78] montre que ce résultat demeure inchangé en géométrie sphérique (bulle) et vérifie qu'on peut mesurer une vitesse quasi constante pour l'ouverture du trou.

Puisque la régénération marginale est présente sur la calotte (voir figure 2.8), la zone de pincement décrite à la section 2.1.3.2 doit y être aussi. Puisqu'il s'agit de la zone de moindre épaisseur, elle est le siège de l'écoulement qui limite le drainage de la calotte dans son ensemble. Les auteurs justifient cette affirmation, en faisant l'hypothèse que l'amin-cissement lié au remplacement de portions de films épaisses par des portions plus fines est du même ordre de grandeur que celui lié au drainage. Bien que les surfaces du film soient mobiles, la vitesse à l'interface dans le pincement est prise nulle (contrainte rigide). Cette hypothèse est justifiée par les auteurs, d'une part par le modèle de Aradian qui prescrit une condition rigide dans le pincement et d'autre part par l'hypothèse qu'un gradient de tension de surface s'établit à chaque instant de façon à contrebalancer l'écoulement visqueux. Le moteur de l'écoulement est le gradient de pression capillaire dû au gradient de courbure au pied de la bulle. À deux dimensions, l'analyse en loi d'échelle de l'équation de Stokes 2.10 revient alors à :

$$\eta \frac{V}{h_p^2} \sim \frac{2\gamma}{Rl}, \quad (2.18)$$

où  $V$  est la vitesse caractéristique de l'écoulement,  $h_p$  l'épaisseur du film au niveau du pincement et  $l$  son extension : ce sont les trois inconnues. L'étape suivante consiste à employer une astuce désormais classique qui permet à Landau, Levich et Derjaguin, trois physiciens soviétiques, de déterminer, en 1942 [79], l'épaisseur du film que l'on crée lorsque l'on extrait à vitesse constante un solide hors d'un bain liquide. Il s'agit du raccord asymptotique des courbures qui s'écrit dans le cas présent :

$$\frac{1}{R} \sim \frac{h - h_p}{l^2} \quad (2.19)$$

Le terme de gauche est la courbure dans le film. Celui de droite donne l'échelle de la dérivée seconde de l'épaisseur du film le long du pincement, elle même approximation de la courbure à ce niveau-là. Il faut faire une hypothèse supplémentaire sur  $h$  pour fermer le problème, que l'on formule à l'aide des considérations suivantes :

- si l'on reprend les lois d'échelle pour les longueurs caractéristiques du pincement introduit dans la section 2.1.3.2, on trouve que  $h_p$  doit s'affiner avec le temps. On sait par ailleurs que le pincement finit par se déstabiliser pour donner naissance à des patches (voir le phénomène sur la figure 2.8). Puisque les patches sont la résultante de l'instabilité appelée régénération marginale, on peut postuler que leur épaisseur est représentative de celle du déclenchement de l'instabilité, donc de l'épaisseur minimale du pincement au cours de l'évolution globale du système. On aurait comme une réinitialisation périodique des caractéristiques du pincement qui empêcherait  $h_p \ll h$ .
- les auteurs affirment qu'en comptant les franges entre les patches et le film, éclairé en lumière monochromatique (voir la section 3.1.2 pour les détails de cette méthode),

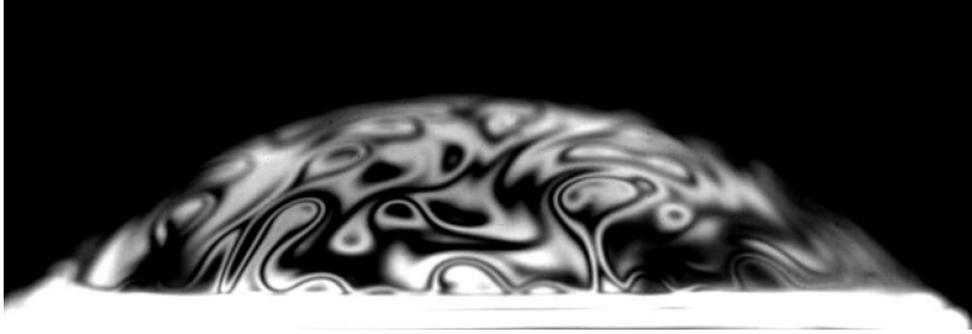


FIGURE 2.8 – Photo extraite de l'article de Lhuissier & Villermaux [18]. La bulle est éclairée à l'aide d'une lampe à sodium au rayonnement monochromatique de longueur d'onde 589nm. La zone très claire au bas de la bulle est le ménisque. Les franges sont des zones d'épaisseur constantes. Le rayon de courbure de la bulle est de 5mm.

la différence d'épaisseur n'est jamais supérieure à  $\frac{h}{2}$ . Plus fournies et reposant sur la même méthode sont les mesures apportées par Nierstrasz *et al.* [47] sur des films plans verticaux. Celui-ci rapporte que le rapport  $\frac{h_p}{h}$ , où  $h$  est une valeur représentative de l'épaisseur du film dans sa partie épaisse, est constant tout au long du drainage (quelle que soit la valeur de  $h$  donc) et vaut 0,8.

– on peut ainsi écrire à la fois  $h - h_p \approx 0,2h \sim h$  et  $h_p \approx 0,8h \sim h$ .

En introduisant la première loi d'échelle dans l'équation 2.19, on trouve  $l \sim \sqrt{Rh}$ . Cette prédiction pour la longueur  $l$  est la même que Howell [42] qui ignore pourtant le pincement mais a également besoin de cette longueur pour calculer le gradient de pression. En utilisant l'équation 2.18 et on trouve :

$$V \approx \frac{\gamma}{\eta} \left( \frac{h}{R} \right)^{3/2} \quad (2.20)$$

Pour arriver finalement à quelque chose que l'on peut mesurer, il faut relier cette vitesse typique de drainage à l'évolution de l'épaisseur dans la calotte, obtenue avec la conservation de la masse que l'on peut écrire :

$$\rho S \frac{\partial h}{\partial t} \sim -\rho P h V. \quad (2.21)$$

La variation du volume par unité de temps de liquide dans le film est le produit de la surface de la calotte par le taux d'amincissement. Cette quantité est égale au flux de liquide au bas de la calotte qui est le produit de la vitesse du liquide par la surface à travers laquelle il s'écoule, soit le périmètre du ménisque fois l'épaisseur. En combinant les équations 2.20, 2.21 avec  $\frac{P}{S} \sim \frac{l_c}{R^2}$  puis en intégrant, on obtient :

$$\int_{h_0}^h \frac{dh}{h^{5/2}} \sim -\frac{\gamma}{\eta} \frac{l_c}{R^{7/2}} \int_0^t dt, \quad (2.22)$$

d'où un résultat exact de la forme (donnée ici mais commentée plus loin) :

$$h \sim \left( \frac{h_0^{3/2}}{\frac{3}{2} \frac{\gamma l_c h_0^{3/2}}{\eta R^{7/2}} t + 1} \right)^{2/3} \quad (2.23)$$

et une prédiction en loi d'échelle pour  $h$  :

$$h \sim l_c \left( \frac{\eta l_c}{\gamma t} \right)^{2/3} \left( \frac{R}{l_c} \right)^{7/3}. \quad (2.24)$$

La courbe de validation du modèle fournie par les auteurs est donnée sur la figure 2.9. Les mesures de l'épaisseur du film au cours du drainage sont effectuées par traitement d'image. La technique repose sur la mesure de la vitesse de rétractation du film après la rupture, qui est reliée à l'épaisseur du film (voir plus haut). Les ruptures à l'origine des mesures d'épaisseurs sont spontanées. Comme cette rupture peut se produire à différents instants après l'émergence de la bulle, on peut obtenir une courbe de l'épaisseur en fonction du temps.

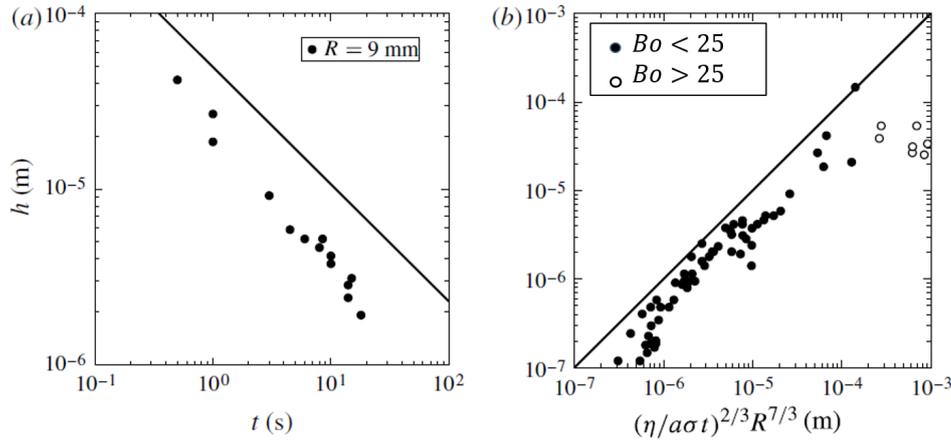


FIGURE 2.9 – Courbes de validation de la loi d'échelle 2.24 extraite de l'article de Lhuissier [18]. (a) Pour une bulle de rayon fixe  $R \approx 9$  mm (b) Pour des bulles de rayon allant de 1 à 25 mm et de temps de vie allant de  $5 \times 10^{-2}$  à 30 s. Les bulles dont la taille ne vérifie pas  $Bo < 25$  sont représentées avec des cercles remplis en blanc.

Ce modèle permet de comprendre l'évolution temporelle mesurée  $h \propto t^{-2/3}$  de l'épaisseur du film. Il prend en compte le phénomène de régénération marginale qui prescrit une limite basse pour l'épaisseur du pincement. La régénération marginale a donc une influence sur l'écoulement qui en retour, accumule des tensioactifs au niveau du pincement et influence la régénération marginale. En supposant les deux contributions comme étant du même ordre de grandeur du fait de leur couplage, les auteurs ramènent ce problème qui n'est pas axisymétrique à une description qui l'est, et qui est fondée sur l'écoulement du liquide dans le pincement.

### 2.2.3.2 Drainage d'un film savonneux plan vertical : Seiwert, Kervil, Nou & Cantat 2017

Ce papier [55] est d'abord une réussite expérimentale. Mysels et ses collègues [44] ont fait preuve d'une minutie particulière dans leur observation des films, mais ils n'avaient pas à leur disposition de méthode pour vérifier leurs hypothèses. En particulier, ils considèrent que le processus de régénération marginale permet de remplacer les éléments épais par des éléments fins, ce qui implique de considérer la surface constante, y compris au niveau local.

Dans ce manuscrit [55], une nouvelle méthode d'imagerie est présentée qui repose sur l'ajout de fluorescéine (sous forme de sel de sodium) dans la composition physicochimique

du système. Cette molécule a la propriété d'émettre de la lumière par fluorescence lorsqu'elle est exposée à un rayonnement ultraviolet. Un montage optique permet de décomposer une source laser (20 mW,  $\lambda_{\text{source}}=473$  nm) pour, d'une part exciter la fluorescence et d'autre part, amplifier le rayon par réflexions successives et émettre des pulsations périodiques sur le film suffisamment intenses pour photoblanchir (on utilise souvent la terminologie anglaise "photobleacher") une zone allant de 40 à 100  $\mu\text{m}$ , selon la longueur des pulsations. Cette méthode évite les écueils liés à l'utilisation de traceurs et permet pour la première fois de mesurer le champ de vitesse à deux dimensions dans le film, et sa variation dans l'espace.

Le premier résultat obtenu par cette méthode est la signature indiscutable de la mobilité des interfaces. Le photoblanchissement opère sur toute l'épaisseur du film dans la zone où on l'applique. Si un fort gradient de vitesse existait dans l'épaisseur du film, la zone blanchie se distordrait rapidement, ce qui n'est pas le cas, voir la photo de droite sur la figure 2.10.

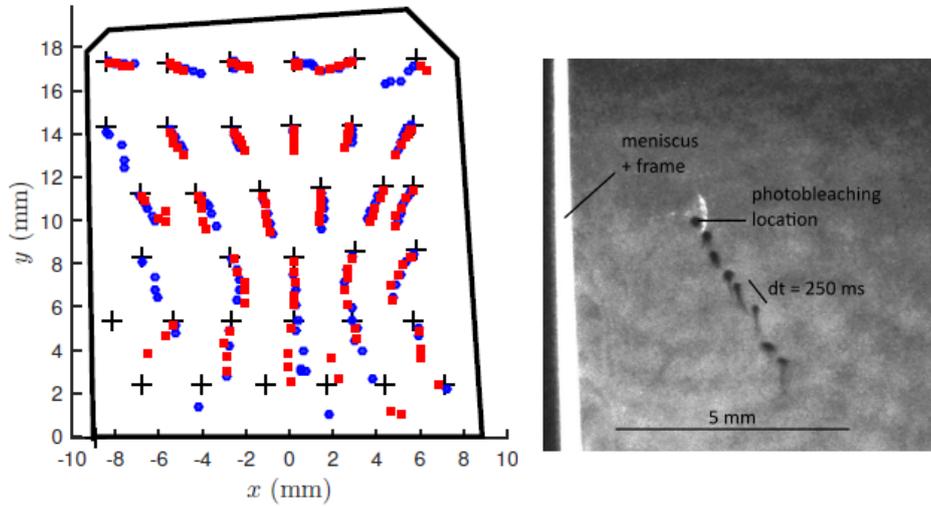


FIGURE 2.10 – Figure extraite de Seiwert *et al.* [55]. (Gauche) Lignes de courant enregistrées juste après  $t=1$  s, à l'aide de zones photoblanchies toutes les 250 ms de  $t=0$  s à  $t=1$  s (soit 5 zones) dans les points-sources marqués d'une croix +. Les traits épais noirs représentent le cadre qui supporte le film. Chaque point source correspond à un film différent. Deux mesures sont effectuées à chaque fois (différenciées par les symboles ■ et ●) pour démontrer la reproductibilité de l'écoulement, sauf au bas du film. (Droite) Exemple d'une image expérimentale de zones photoblanchies.

En outre, avec cette détermination expérimentale du champ de vitesse interfaciale, on a accès à une mesure de l'extension de l'interface, qui est un analogue de la compressibilité en volume. Les auteurs mesurent :

$$\text{div}^{2D}\mathbf{V}_S = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \approx -0,11 + 0,2 > 0. \quad (2.25)$$

Il y a donc création de surface au cours du processus de drainage. Cependant, les auteurs arguent du fait que les deux termes sont de même ordre de grandeur et de signes opposés pour fournir une analyse reprenant l'hypothèse de Mysels que la surface est inextensible.<sup>5</sup>

5. Je mentionne ce point parce qu'il semble qu'un saut qualitatif soit en cours sur l'analyse des

On va donc quand même faire l'hypothèse d'inextensibilité locale de l'interface. On considère un élément de surface  $S$ , d'aire  $\partial x \partial y$  et d'épaisseur  $h$ . On néglige la pression capillaire et l'inertie. La viscosité effective du système peut s'écrire :

$$\eta^* = 2\eta_s + \eta h, \quad (2.26)$$

où  $\eta_s$  est la viscosité de surface de cisaillement et  $\eta$  la viscosité de volume de cisaillement. On peut donc comparer le frottement visqueux de la surface à celui en volume, intégré sur toute l'épaisseur du film. Pour  $h \approx 3 \mu\text{m}$ , on a  $\eta h = 3.10^{-9} \text{ Pa.s.m}$ , ce qui est négligeable par rapport à  $\eta_s$  qu'on trouve dans la littérature [70, 83, 84] de l'ordre de  $10^{-7} \text{ Pa.m.s}$ .

En outre, à l'approche des bordures latérales du film, une autre série d'expériences permet de voir, d'une part que la composante verticale de la vitesse change de signe et est orientée vers le haut du film, d'autre part, que l'amplitude de ces vitesses ascendantes est d'au moins un ordre de grandeur plus grande. Ces mesures sont en accord avec les observations de Mysels (figure 2.5a), de cellules de régénération marginale émises par les ménisques.

Plusieurs approximations peuvent donc être appliquées dans cette description : (i) la dissipation visqueuse est essentiellement due à la viscosité de cisaillement de surface  $\eta^* \approx \eta_s$ , (ii) la différence entre la vitesse de montée des cellules de régénération marginale  $V^+$  et la vitesse de descente des portions épaisses du film  $V^-$  peut s'écrire :  $V^+ - V^- \approx V^+$ , (iii) l'épaisseur des cellules de régénération marginale est très petite devant celle du film, i.e  $h - h_p \sim h$

Nous prenons la liberté ici d'écrire les choses en lois d'échelle directement. Ces lois sont plus rigoureusement introduites dans l'article dont il est question ici, ce qui permet en particulier de voir que ce sont les gradients de tensions de surface qui soutiennent l'écoulement gravitaire dans le centre du film. Pour l'écoulement global, les lois d'échelle suffisent à comprendre qualitativement le modèle et aboutissent aux même résultat. En particulier, un bilan des forces appliquées sur une cellule de régénération marginale qui remonte le long d'un ménisque vertical s'écrit :

$$\eta_s \frac{V^+ - V^-}{l^2} \sim \rho g (h - h_p) \quad (2.27)$$

L'échelle de longueur qui détermine l'amplitude des gradients horizontaux au voisinage des bords du film est  $l$ , telle qu'elle est définie par Aradian *et al* (voir section 2.1.3.2). La gravité fait monter les patches et la viscosité de surface s'y oppose. En prenant en compte les approximations détaillées ci-dessus, on a donc  $\eta_s \frac{V^+}{l^2} \sim \rho g h$ . En combinant l'expression 2.27 avec une autre qui exprime la conservation de l'interface entre une altitude  $y$  donnée et le haut du film,  $V^+ l + V^- W = 0$ , où  $W$  est la largeur du film, on obtient une loi d'échelle pour  $V^-$  :

$$V^- = \frac{\rho g l^3 h}{\eta_s W} \quad (2.28)$$

---

films de savon *via* la prise en compte des variations d'interfaces. J'ai pu entendre plusieurs chercheurs bien établis de la communauté mousse dire être en attente des résultats à venir de l'équipe d'Isabelle Cantat sur ce sujet. C'est notamment dans la prédiction de l'évolution des mousses, qui requiert une meilleure caractérisation des écoulements à l'échelle des bulles, que les attentes sont fortes, du fait des très nombreuses applications industrielles de ces systèmes. Voir par exemple l'article récent de Adrien Buissonière *et al*. [80] qui est comme un cairn sur ce chemin. Les auteurs rappellent que la difficulté réside dans le couplage entre ces variations d'interfaces et leur réponse rhéologique, qui demeure un défi pour les expérimentateurs [81, 82].

Comme on a  $l \ll W$  et  $h_p \ll h$ , le flux de masse, s'écrit  $v^-Wh + V^+lh_p \sim v^-Wh$ . On peut ainsi résumer le processus de drainage dans un film aux interfaces mobiles : la circulation à l'échelle du film alimente les deux ménisques latéraux avec des éléments de surfaces d'épaisseur  $h$  au bas du film. Ces éléments remontent ensuite le long du ménisque sur une distance  $y$  pendant  $\tau_d = \frac{y}{V^+}$ . On peut maintenant insérer cette échelle de temps dans les expressions 2.6 et 2.7 qui donnent l'évolution temporelle des grandeurs caractéristiques du pincement, on a  $l \sim r \left( \frac{\tau_d}{\frac{3r^4\eta}{\gamma h^3}} \right)^{1/4} = h \left( \frac{\tau_d}{\tau} \right)^{1/4} \approx 0.2$  mm d'une part et  $h_p \sim h \epsilon \left( \frac{\tau_d}{\frac{3r^4\eta}{\gamma h^3}} \right)^{-1/2} = r \left( \frac{\tau}{\tau_d} \right)^{1/2} \approx 100$  nm avec  $\epsilon = \frac{h}{r}$  le rapport d'aspect,  $\tau = \frac{\eta h}{\gamma}$  un temps visco-capillaire et  $r \approx 0.3$  mm la taille typique de la fibre (environ égale au rayon de courbure du ménisque). On a alors une expression sans inconnues pour la vitesse de drainage :

$$V^- \sim -\frac{h^2}{W} \left( \frac{\rho g \gamma y}{\eta_s \eta} \right)^{1/2} \quad (2.29)$$

Les valeurs théoriques de  $V^+$ ,  $V^-$  et  $l$  sont respectivement  $70 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0.2$  mm. Les valeurs expérimentales sont environ  $20 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0.5$  mm. Les résultats de l'analyse sont donc en accord quantitatif avec les résultats expérimentaux, moyennant une incertitude importante sur le paramètre  $\eta_s$ . De plus, le modèle reproduit les lois d'échelles  $V^- \propto \frac{1}{W}$  et  $\frac{V^+}{V^-} \sim -\frac{W}{l}$ . Ces accords à la fois quantitatifs et qualitatifs avec les observations laissent à penser qu'en dépit de l'approximation d'inextensibilité locale des interfaces, l'essentiel des processus physiques en jeu est capturé par ce modèle.

Ce modèle est une démonstration de la consistance des observations de Mysels et. al. Il nous invite à considérer la régénération marginale comme le processus essentiel qui contrôle la dynamique d'amincissement du film. En outre, il montre que c'est la viscosité de cisaillement de surface qui limite ce processus. En effet, le profil de vitesse dans le film est considéré comme essentiellement bouchon, c'est-à-dire avec une vitesse du même ordre de grandeur à l'interface qu'au milieu du film. Finalement, il montre que l'inextensibilité des interfaces, quoiqu'approximative, est une bonne hypothèse pour comprendre le système en première analyse.

## 2.3 Évaporation

Si le drainage, c'est à dire le processus hydrodynamique par lequel un film s'amincit, est une contribution importante, il en est un autre qui a été étudié de façon beaucoup plus éparsée dans la littérature : l'évaporation. Quelque soit le moteur du drainage, gravité ou pression capillaire, le taux d'amincissement aura tendance à diminuer avec l'épaisseur du film, que ce soit parce que la résistance visqueuse augmente, ou parce que la pression hydrostatique diminue (voire les deux). Ainsi, pour les temps longs, le taux d'évaporation (typiquement quelques dizaines de nanomètres par secondes) peut devenir un contributeur dominant à l'amincissement, et donc potentiellement à la stabilité d'un film [28].

Le moteur de l'évaporation ne peut être bien compris que dans le cadre de la physique statistique, qui nous montre que c'est le potentiel chimique d'une molécule, par exemple d'eau, qui varie selon la concentration loin dans l'atmosphère, qui est le moteur du changement de phase, même à des températures bien inférieures à la température d'ébullition. En termes de transport, la loi fondamentale qui régit les flux de matière est la loi de Fick

(1829-1901, physiologiste allemand). Elle est un analogue à la loi de Fourier<sup>6</sup> pour la chaleur (écrite en 1822) et s'écrit<sup>7</sup> :

$$\mathbf{j} = -D\nabla c, \quad (2.30)$$

où  $j$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ] est le flux massique local de l'espèce considérée,  $D$  est sa diffusivité dans le milieu et  $c$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] sa concentration massique, définie comme  $c = \rho_{\text{tot}}x_f$  avec  $\rho_{\text{tot}}$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] la densité du milieu et  $f$  la fraction massique de l'espèce considérée. C'est une loi de diffusion qui stipule que le flux est égal au produit d'un coefficient de diffusion par le gradient de concentration d'une espèce considérée. Il semble utile de préciser la chose suivante pour fixer les idées : cette loi ne viole pas la conservation de la masse. Cela implique, dans le cas d'un milieu incompressible, que le flux diffusif dont l'origine est un gradient de concentration d'une espèce, donne lieu à la fois au flux de cette espèce depuis les zones de forte concentration vers les zones de faible concentration, mais aussi à un flux en sens inverse et de même amplitude des molécules du milieu.

Calculer le flux d'évaporation, c'est donc entre autres chercher à déterminer quelle est la valeur du gradient de concentration de l'espèce qui s'évapore, dans le milieu considéré, sur l'interface. Dans cette section, nous discutons dans un premier temps le cas où l'évaporation est contrôlée par la diffusion puis, dans un second temps, nous verrons comment la convection peut être prise en compte dans le cas d'une surface circulaire.

### 2.3.1 Évaporation diffusive

Considérons le cas de la vapeur d'eau dans l'air. La concentration d'eau dans l'air est ce qu'on appelle communément l'humidité (qu'on appelle souvent l'humidité relative dans les papiers spécialisés) et se définit comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air et la pression partielle de saturation de vapeur d'eau dans l'air :  $RH = \frac{P_{v,\text{eau}}}{P_{v,\text{sat},\text{eau}}}$ . Dans le cas d'une surface aqueuse qui s'évapore, le transport est limité par la diffusion de vapeur d'eau dans l'air, qui requiert donc de connaître la champ de concentration  $\rho_{\text{vapeur d'eau}}$ . La quantité d'intérêt que l'on veut déterminer est la valeur de  $\mathbf{j}$  sur la surface.

Pour se rapprocher de la symétrie d'une bulle, une première approche consiste à considérer le cas d'un objet sphérique en apesanteur qui s'évapore. Le problème a été traité par Langmuir [86] (états-unien, 1881-1957) en 1918. Le système présente une symétrie sphérique, soit  $c = c(r)$ , où  $r$  est la coordonnée radiale, relativement au centre de la goutte. Les conditions aux limites sont  $c(r = r_{\text{goutte}}) = c_{\text{sat}}$  et  $\lim_{r \rightarrow \infty} c(r) = c_{\infty}$ . En d'autres termes, sur la surface de la goutte la phase gazeuse est toujours saturée en vapeur d'eau et à l'infini elle recouvre l'humidité ambiante. Une autre hypothèse importante est la dépendance linéaire de la concentration en vapeur d'eau à sa position dans la région  $r > r_{\text{goutte}}$ . On peut rassembler toutes ces hypothèses comme suit :

$$c(r) - c_{\infty} = \frac{r}{r_{\text{goutte}}}(c_{\text{sat}} - c_{\infty}). \quad (2.31)$$

6. Scientifique français (1768-1830)

7. Cette loi est écrite à l'échelle de la particule fluide, c'est à dire à l'échelle mésoscopique. Au cours de la fructueuse année 1905, Einstein publie un travail sur le mouvement brownien qui donne un sens microscopique à cette formule, en se fondant sur l'existence des molécules, qui ne fait pas alors l'unanimité chez les scientifiques. En 1909, Jean Perrin, par ailleurs fondateur du CNRS, publiera des résultats expérimentaux [85] qui confirment l'approche d'Einstein et démontrent ainsi l'existence de ces entités microscopiques.

On obtient finalement  $j = \frac{D_{v,eau}}{r_{goutte}}(c_{sat} - c_{\infty})$ . Une première remarque est que plus une goutte est petite, plus le flux local est grand. En intégrant ce flux local sur toute la surface de la sphère, on trouve que le flux global est proportionnel au rayon et non à l'aire de la sphère.

On peut triturer un peu cette expression pour retrouver celle de Fuchs [87], dont on se servira plus tard, à l'aide de la loi des gaz parfaits (valable en conditions standards [88])  $P_{v,eau}V_{v,eau} = n_{v,eau}RT$ , avec  $P_{v,eau}$  [Pa] la pression partielle de vapeur d'eau,  $V_{v,eau}$  [m<sup>3</sup>] le volume correspondant,  $n_{v,eau}$  [mol] la quantité de matière,  $R_{gp} \approx 8.31$  [J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] la constante des gaz parfaits et  $T$  [K] la température. De façon équivalente :

$$\frac{n_{v,eau}M_{eau}}{V_{v,eau}} = \frac{P_{v,eau}M_{eau}}{RT} = \rho_{v,eau} \equiv c_{v,eau}. \quad (2.32)$$

D'où, en termes de pression partielle de vapeur :

$$j = \frac{D_{v,eau}}{r_{goutte}} \frac{M_{eau}}{RT} (P_{v,sat} - P_{v,\infty}), \quad (2.33)$$

et d'humidité relative :

$$j = \frac{D_{v,eau}}{r_{goutte}} \frac{M_{eau}P_{v,sat}}{RT} (1 - RH). \quad (2.34)$$

Finalement, en utilisant le fait que la pression atmosphérique totale  $P_0$  ( $\sim 10^5$ ) est très grande devant la pression de vapeur saturante de l'eau en condition standard ( $P_{v,sat,eau} \approx 2,3$  kPa [89]) et en écrivant  $RT = \frac{PM}{\rho_{tot}} \sim \frac{P_0 M_{air}}{\rho_{air}}$ , on obtient :

$$j = \rho_{air} \frac{D_{v,eau}}{r_{goutte}} \frac{M_{eau}}{M_{air}} \frac{P_{v,sat}}{P_0} (1 - RH) \quad (2.35)$$

La densité de l'air et sa dépendance à la température sont évaluées grâce à la loi des gaz parfaits :

$$\rho_{air} = \frac{P_0 M_{air}}{RT} \sim 1,292 \frac{273.15}{T}. \quad (2.36)$$

De nombreux travaux récents s'intéressent à l'évaporation de petites gouttes ( $r < l_c$ ) déposées sur un substrat avec une ligne de contact fixe. Un travail pionnier de Deegan *et al* [90,91] explique pourquoi on a une accumulation de couleur brune au bord d'une goutte de café qui évapore, par le couplage entre l'évaporation et un écoulement capillaire qui alimente la zone au voisinage de la ligne de contact. Ils démontrent par ailleurs que le flux d'évaporation est plus important au bord de la goutte qu'en son centre. D'autres travaillent désormais sur le couplage entre des écoulements Marangoni solutaux ou thermiques liés à la faible épaisseur au voisinage de la ligne de contact (effet de réservoir) et l'écoulement capillaire, pour tenter de parvenir à des dépôts homogènes [92,93].

### 2.3.2 Prise en compte de la convection naturelle

Un élément, qui est absolument central par exemple dans le cycle de l'eau et donc dans la régulation de cette vaste machine thermique qu'on appelle le climat, est le fait que la vapeur d'eau ( $M_{eau} \approx 18$  g.mol<sup>-1</sup>) est plus légère que l'air ( $M_{air} \sim 0,79 * M_{diazote} + 0,21 * M_{dioxygène} + 0,01 * M_{Argon} \approx 29$  g.mol<sup>-1</sup>). À pression constante, un air saturé en

eau au voisinage d'une surface d'eau peut donc former une plume convective si l'air plus haut n'est pas saturé. Il existe un nombre adimensionné qui évalue l'amplitude relative de la flottabilité qui entraîne la convection et de la diffusivité responsable de la diffusion : c'est le nombre de Grashof, défini comme :

$$Gr = \left| \frac{\rho_{\text{air,sat}} - \rho_{\text{air},\infty}}{\rho_{\text{air},\infty}} \right| \frac{gR^3}{\nu_{\text{air}}^2}, \quad (2.37)$$

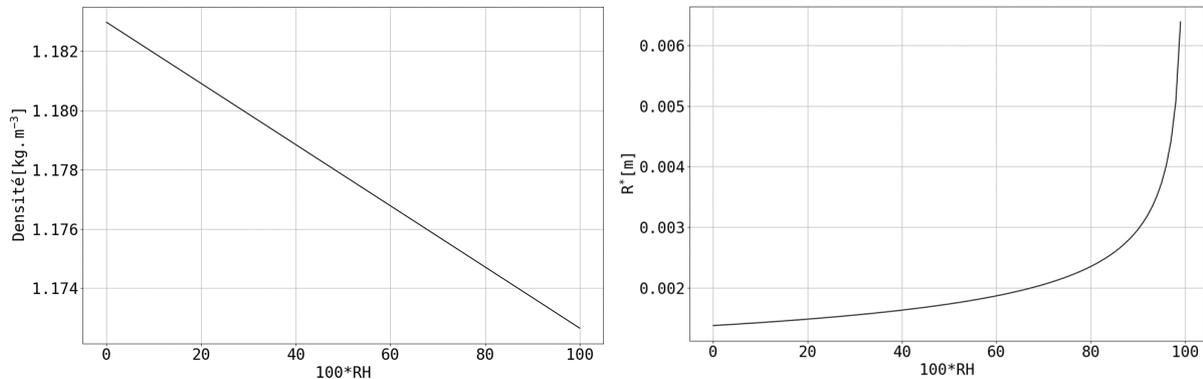
où  $\rho_{\text{air,sat}}$  et  $\rho_{\text{air},\infty}$  sont respectivement la densité [kg.m<sup>-3</sup>] de l'air saturé en eau et celle de l'air loin de la surface, qui dépend de l'humidité.  $\nu_{\text{air}} \approx 1.5 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> est la viscosité cinématique de l'air et  $R$  une dimension spatiale caractéristique du problème. Le nom associé à ce nombre est apparu dans les publications de scientifiques qui travaillaient sur des problèmes de convection sans qu'on sache trop comment [94] même si un candidat probable est un ingénieur allemand, Franz Grashof (1826-1893).

On peut définir un rayon critique  $R^*$  au-delà duquel les effets de convections deviennent significatifs (*ie* tel que  $Gr > 1$ ) :

$$R^* = \left( \left| \frac{\rho_{\text{air,sat}} - \rho_{\text{air},\infty}}{\rho_{\text{air},\infty}} \right| \frac{\nu_{\text{air}}^2}{g} \right)^{-1/3} \quad (2.38)$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, on peut écrire  $\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{air}} + \rho_{\text{v,eau}} = \frac{M_{\text{air}}(P_0 - RHP_{\text{v,eau}})}{RT} + \frac{M_{\text{eau}}RHP_{\text{v,eau}}}{RT}$  et on obtient finalement une expression pour  $\rho_{\text{air}}(RH)$  :

$$\rho_{\text{air}}(RH) = \frac{P_0}{R_{\text{gp}}T} M_{\text{air}} \left[ 1 - RH \left( 1 - \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{air}}} \right) \frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \right] \quad (2.39)$$



(a) Densité de l'air en fonction du taux d'humidité. (b) Rayon critique  $R^*$  au-delà duquel la convection entre théoriquement en jeu en fonction de l'humidité.

FIGURE 2.11 – Représentation des équations 2.39 et 2.38

La figure 2.11a montre l'évolution de la densité de l'air en fonction de  $RH$  : on observe une dépendance linéaire. La figure 2.11b montre les valeurs numériques de  $R^*$  en fonction de  $RH$ . On remarque qu'un système comme une goutte d'eau dans un air non saturé et dont le rayon est de quelques millimètres devrait mettre en jeu des effets de convection. En pratique, Kelly-Zion [95] a effectué des comparaisons entre les contributions diffusive et convective à l'évaporation pour quatre différents hydrocarbures balayant un large spectre de pression de vapeur saturante (donc de volatilité), de densité de vapeur, et de tailles

typiques pour les surfaces donc de nombres de Grashof (de 5 à 186000). Il en déduit une relation empirique qui quantifie la contribution de la convection naturelle au flux d'évaporation diffusif :

$$\frac{J_{\text{conv}}}{J_{\text{diff}}} = 0,31Gr^{0,216}, \quad (2.40)$$

qu'on peut réécrire en termes du flux convectif total  $J_{\text{tot}} = J_{\text{conv}} + J_{\text{diff}}$  :

$$\frac{J_{\text{conv}}}{J_{\text{tot}}} = \frac{0,31Gr^{0,216}}{1 + 0,31Gr^{0,216}}, \quad (2.41)$$

Dans le cas d'une surface circulaire qui évapore librement, Benjamin Dollet et François Boulogne [96] ont produit une analyse théorique, assortie d'une vérification expérimentale. Le principe consiste à analyser la structure du champ de concentration de vapeur dans le champ de gravité, donc de l'écoulement induit, toujours en postulant la saturation à la surface qui s'évapore et le recouvrement d'une valeur constante et différente à l'infini. Pour ce faire, les équations de Navier-Stokes sont évaluées qualitativement dans un premier temps et il émerge la nécessité de séparer le problème en trois zones spatiales distinctes, selon que l'hypothèse de lubrification puisse s'y appliquer ou non. Au bord du disque, un écoulement doit avoir lieu qui amène de l'air non saturé au dessus du disque, la lubrification ne s'y applique pas. Dans la zone intermédiaire, un écoulement orienté vers le centre se développe, où les variations verticales sont beaucoup plus importantes que les variations horizontales : on peut y faire l'approximation de lubrification. Au centre l'écoulement converge et se déplace vers le haut, formant ainsi une plume convective. Ces trois zones sont représentées sur la figure 2.12.

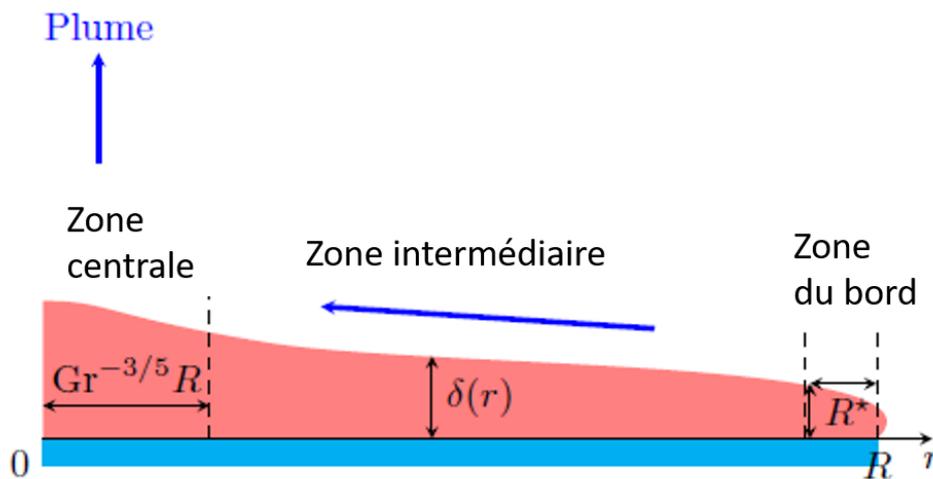


FIGURE 2.12 – Représentation schématique des trois zones du problème de convection, adaptée de [96].  $r$  est la coordonnée radiale,  $R$  est le rayon de la surface circulaire, qui évapore. Les échelles  $Gr^{-3/5}R$  et  $R^*$  donnent l'ordre de grandeur de l'extension horizontale, respectivement, de la zone du centre et de la zone du bord.  $\delta(r)$  est l'échelle de l'épaisseur de la couche limite dans la zone intermédiaire.

Seule une résolution numérique permet une résolution complète du problème mais des lois d'échelle peuvent être dégagées, grâce notamment à une analogie parfaite entre ce problème et celui d'un disque chauffé qui transporte la chaleur par convection. Les

auteurs démontrent cette analogie puis s'appuient sur d'autres travaux pour proposer une loi d'échelle pour l'extension verticale  $\delta(r)$  de la couche limite :

$$\delta(r) \approx \frac{(R-r)^{2/5} R^{3/5}}{Gr^{1/5}}, \quad (2.42)$$

où  $R$  est le rayon du disque et  $r$  la coordonnée radiale. Cette échelle de longueur permet de fournir une échelle pour le gradient de concentration de vapeur d'eau, et donc pour le flux d'évaporation. Des échelles pour les extensions horizontales des deux autres zones sont également fournies. Pour  $(R-r) < R^*$ , les variations horizontales des grandeurs sont non négligeables : c'est la zone du bord. Une autre analogie avec le problème de l'effondrement de l'approximation de couche limite permet d'affirmer que les variations horizontales et verticales s'effectuent toutes deux sur  $R^*$ , ce qui permet d'estimer le flux d'évaporation dans la zone du bord. Enfin la zone centrale où la plume s'élève, et où les gradients verticaux et donc le flux d'évaporation deviennent faibles, est définie par :

$$R-r < RGr^{-3/5}. \quad (2.43)$$

En négligeant la contribution de cette zone dans le flux total, les auteurs sont en mesure d'estimer le flux total d'évaporation et de vérifier leur modèle à l'aide de la mesure de la masse d'une boîte de pétri circulaire remplie d'eau à ras bord, dans un environnement régulé en humidité, au cours du temps (cette méthode est discutée plus en détail à la section 3.1.4).

En définitive, le flux local d'évaporation pour la zone intermédiaire en loi d'échelle est donné par :

$$\begin{aligned} J_{\text{int}}(r) &\approx D_{\text{v,eau}} \frac{(c_{\text{vapeur d'eau,sat}} - c_{\text{vapeur d'eau,\infty}})}{\delta(r)} \\ &\approx \frac{D_{\text{v,eau}} Gr^{1/5}}{R^{3/5} (R-r)^{2/5}} (c_{\text{vapeur d'eau,sat}} - c_{\text{vapeur d'eau,\infty}}). \end{aligned}$$

D'où, en harmonisant l'écriture avec la loi diffusive 2.35 :

$$J_{\text{int}}(r) = \rho_{\text{air}} \frac{D_{\text{v,eau}} Gr^{1/5}}{R^{3/5} (R-r)^{2/5}} \frac{M_{\text{eau}} P_{\text{v,sat}}}{M_{\text{air}} P_0} (1 - RH) \quad (2.44)$$

C'est cette expression que nous utiliserons dans le chapitre 3.

## 2.4 Rupture

Après être né, le film s'amincit donc pendant un certain temps et l'expérience nous montre qu'il finira toujours pas rompre au bout d'un temps fini. En première approche, il faut considérer les potentiels d'interaction qui entrent en jeu à courte portée entre les interfaces, c'est à dire lorsque l'épaisseur du film devient de l'ordre de 100 nm. Historiquement, la théorie dite "DLVO" ouvre la voie pour de telles considérations. Cette théorie tient son nom des deux paires de scientifiques qui en ont dégagé indépendamment (Wikipédia) les résultats essentiels, Derjaguin et Landau [97] en 1941 et Verwey (1905-1981) et Overbeek (1911-2007) [98], néerlandais tous les deux, en 1948 d'autre part. Cette théorie a permis de comprendre la stabilité de suspensions colloïdales, et en particulier la dépendance de cette stabilité à la force ionique de la solution. Le potentiel d'interaction obtenu

est donné qualitativement sur la figure 2.13 extraite d'un article Vrij [99], néerlandais lui aussi.

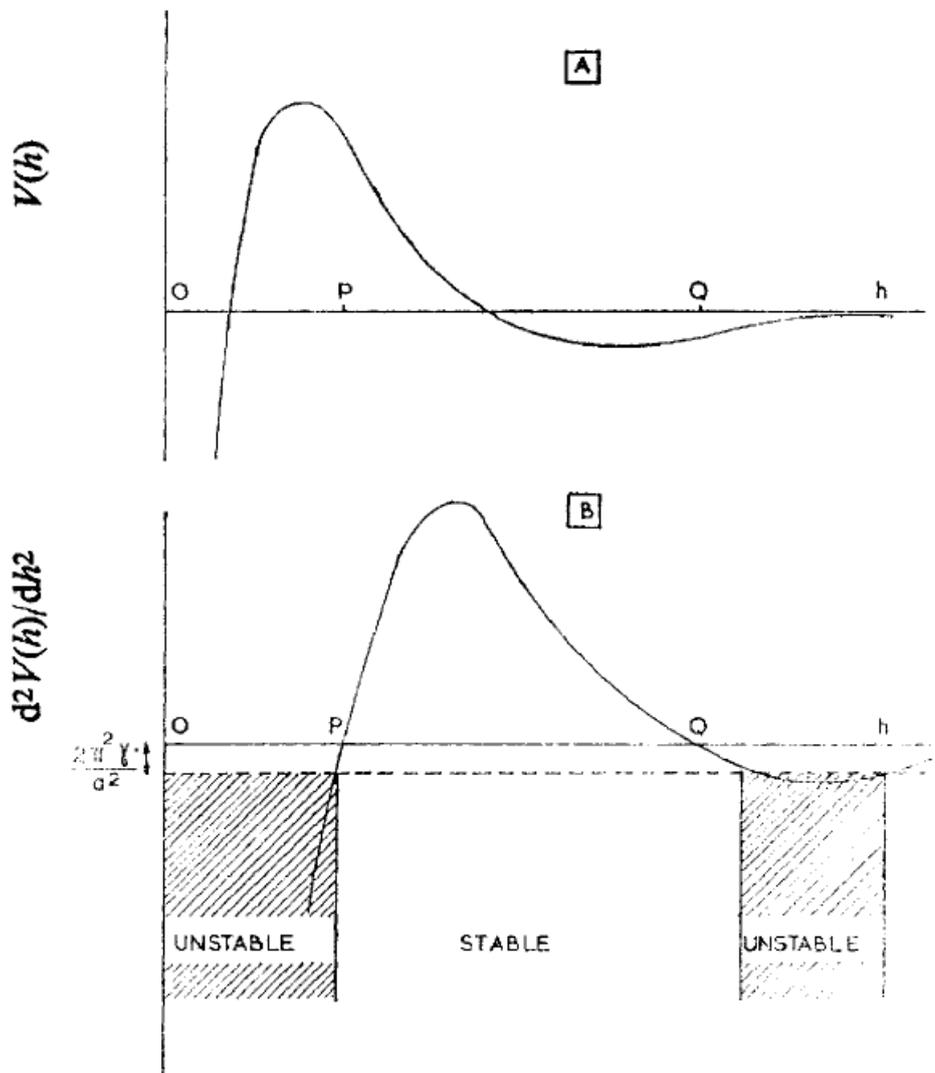


FIGURE 2.13 – Figures extraites de l'article de Vrij [99].(A)Énergie libre d'interaction par unité d'aire entre deux interfaces chargées en fonction de leur distance  $h$ . Seules les interactions de Van der Waals et la répulsion électrostatiques sont considérées. (B) Dérivée seconde du potentiel d'interaction par rapport et en fonction de l'épaisseur  $h$ .

Qualitativement,  $V(h)$ , l'énergie libre d'interaction est donnée par la somme de deux contributions. La répulsion électrostatique d'une part, qui est l'expression du fait que deux charges de même signe se repoussent et qui décroît exponentiellement avec la distance *ie* l'épaisseur du film. L'interaction de Van der Waals (néerlandais, 1837-1923) d'autre part, qui stipule, en première analyse, que deux corps de même nature (en l'occurrence les deux masses d'air de part et d'autre d'un film libre) s'attirent et qui décroît de façon inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur (valable si cette épaisseur est grande devant la taille typique des molécules) : elle diverge donc pour  $h = 0$ , ce qui constitue toujours un sujet de recherche [100].<sup>8</sup> La somme des deux contributions fait intervenir

8. Dans le jargon d'un hydrodynamicien, on peut parler de forces à courte portée puisqu'on parle

deux régions stables ou instables, selon qu'une fluctuation ait tendance à être amplifiée (partie concave de la courbe) ou amortie (partie convexe) par le retour à un optimum énergétique.

Ce que montre cette courbe c'est que lorsque le film s'affine, il arrive un moment où il a une épaisseur stable vis-à-vis des fluctuations d'énergie. La barrière énergétique à franchir est alors considérable ; l'agitation thermique  $kT$  seule ne peut donc pas expliquer une rupture qui est pourtant systématiquement observée.

En 1966, Vrij [99] publie un travail dont le titre reflète encore aujourd'hui exactement ce qu'il est : un "mécanisme possible pour la rupture spontanée d'un film libre". En hommage au professeur Debye, néerlandais et décédé le 2 novembre 1966 (à 82 ans), Vrij et Overbeek publient plus tard une synthèse des travaux qui ont amené aux résultats présentés ici [101]. La première étape de ce travail fut de mesurer par diffusion de lumière les fluctuations d'épaisseur causées par l'agitation thermique à la surface d'un film libre [102]. Le modèle repose ensuite sur une analyse de stabilité linéaire à partir de la variation d'énergie libre due à l'augmentation de la surface d'un film ondulant pour une énergie d'interaction  $V(h)$  donnée. Les résultats sont :

- Il existe des modes instables pour les longueurs d'onde

$$\Lambda > \Lambda_c = \left( \frac{-2\pi^2\gamma}{\left(\frac{d^2V}{dh^2}\right)_0} \right)^{1/2}, \quad (2.45)$$

où  $\left(\frac{d^2V}{dh^2}\right)_0$  est évalué autour de l'épaisseur initiale moyenne du film considéré.

- En ajoutant la condition que la taille typique  $a$  du film doit être plus grande que  $\Lambda_c$ , on obtient :  $\left(\frac{d^2V}{dh^2}\right)_0 < -\frac{2\pi^2\gamma}{a^2}$ . La figure 2.13B montre les zones instables en fonction de ce critère.
- En ce qui concerne la cinétique, il faut prendre en compte l'écoulement induit par les variations de courbures inhérentes aux fluctuations d'épaisseur qui tendent à lisser le film *via* la pression capillaire. Le mode instable qui croît le plus rapidement est  $\Lambda_m = \sqrt{2}\Lambda_c$  et le temps correspondant est  $\tau_m = \frac{24\gamma\eta}{h_0^3} \left(\frac{d^2V}{dh^2}\right)_0^{-2}$ . Ce temps, selon les systèmes considérés, peut être plus important que le temps d'amincissement du film depuis son épaisseur initiale jusqu'à une épaisseur où la rupture devient possible.

La figure 2.14 montre les valeurs de  $\Lambda_c$  et  $\tau_m$  pour différentes amplitudes pour les interactions de Van der Waals. La situation est simplifiée pour fixer un ordre d'idée. Il n'y a pas de drainage et la forme du potentiel prend seulement en compte les interactions de Van der Waals à longue portée :  $V(h) = \frac{-A}{12\pi h^2}$ , où  $A$  [J] est la constante de Hamaker [103] (physicien néerlandais 1905-1993). La tension de surface est prise égale à  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  et la viscosité à  $10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La figure 2.14(a) peut être lue comme l'extension minimale du film pour qu'une instabilité puisse conduire à la rupture. En effet un film dont la taille caractéristique est plus petite que  $\Lambda_c$  ne peut satisfaire au critère de rupture. La figure 2.14(b) montre que le temps caractéristique de développement du mode le plus rapide, qui est donc un temps caractéristique de rupture, peut être important, relativement au temps de drainage. Il existe donc des systèmes où le déclenchement de la rupture détermine le temps de vie d'un film. À noter que ce modèle n'est pas valable dans une situation où des tensioactifs sont présents, sauf pour certains cas limites. En effet, une courbe plus

---

de ces interactions moléculaires que la notion de particule fluide s'échine à lisser, mais pour quiconque réfléchit aux interactions à ces échelles, les forces de Van der Waals sont dites de longue portée du fait de cette lente décroissance.

réaliste de  $V(h)$  prendrait la répulsion stérique (qui interdit l'interpénétration des nuages électroniques) à courte portée en compte et ferait apparaître un second minimum après la barrière énergétique (dans le sens des  $h$  décroissants), qui correspondrait au film noir de Newton, tandis que le premier minimum où l'épaisseur est stabilisée par la répulsion électrostatique est parfois appelé film noir ordinaire.

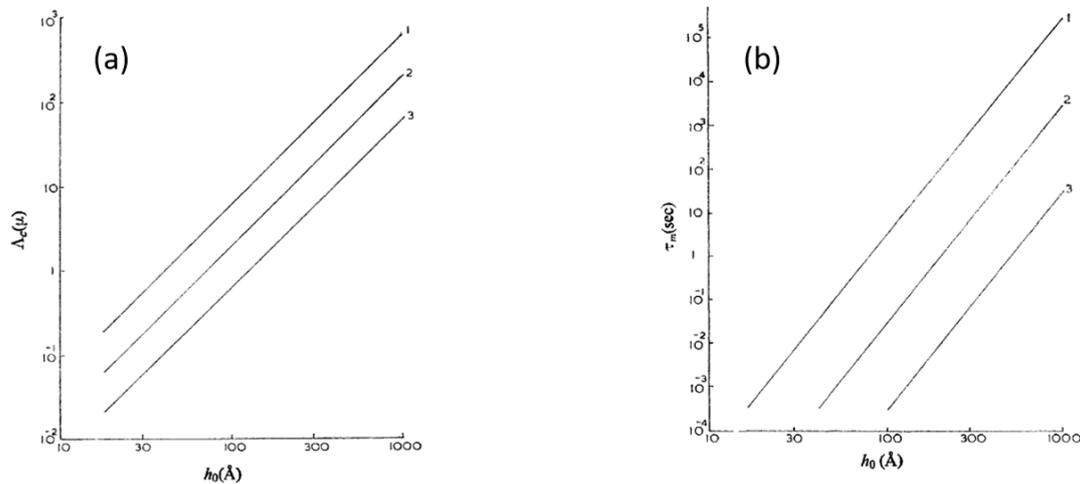


FIGURE 2.14 – Figures extraites de l'article de Vrij [99]. Les lignes 1, 2 et 3 correspondent à des valeurs de la constante de Hamaker, respectivement de  $10^{-21}$ ,  $10^{-20}$  et  $10^{-19}$  Joules. (A) Évolution de la longueur d'onde critique 2.45 au-delà de laquelle le système est instable en fonction de l'épaisseur du film. (B) Temps caractéristique de grossissement du mode le plus instable en fonction de l'épaisseur du film.

En pratique, le temps de vie mesuré de films (plans ou bulles) est souvent stochastique, c'est-à-dire qu'il semble obéir à une loi de probabilité, conditionnée non par la mesure mais bien par le processus physique sous-jacent. Le drainage du film étant *a priori* déterministe puisque des lois de cette nature peuvent être écrites et vérifiées expérimentalement, deux voies sont possibles pour expliquer ce comportement. D'une part la difficulté expérimentale inhérente à la reproductibilité des systèmes eu égard à la propreté des solutions, ou encore à la structure du champ de concentration de vapeur d'eau, qui détermine le taux d'évaporation, qui se trouve profondément modifié par le moindre courant d'air. Une communication personnelle avec les auteurs d'un travail non revu par les pairs mais libre d'accès sur arXiv [104] nous a permis de comprendre qu'un manque de reproductibilité dans les expériences était à l'origine de la décision de ne pas publier, en dépit des idées intéressantes qu'on y trouve. D'autre part, même lorsque les conditions sont bien contrôlées, la nature stochastique du temps de vie des films est observée pour certains systèmes, ce qu'illustre bien un travail récent [105] d'une équipe de Dublin, qui montre les similitudes entre la distribution du temps de vie de films horizontaux empilés dans des cylindres et celle d'une population humaine.

Plus spécifiquement sur le cas des bulles d'eau sale, Lhuissier [18] affirme qu'elles éclatent systématiquement au pied de la bulle. Plus tard, Poulain [43] donne une interprétation qu'on peut résumer comme suit. Le constat initial est que ces films éclatent à des épaisseurs de l'ordre du micromètre, ce qui exclut le mécanisme évoqué ci-dessus. Une affirmation ensuite : on trouve partout des poussières, s'en affranchir est quasiment impossible. Certaines sont solubles et peuvent causer un abaissement local de la tension de surface lorsqu'elles sont adsorbées sur une interface. Si une telle poussière parvient à être

adsorbée de part et d'autre d'un film mince, du fait de l'abaissement local de la tension de surface, un écoulement divergent se produit sur la surface et conduit à un amincissement local, puis à la rupture [106]. Ces considérations aboutissent à une distribution du temps de vie de type Weibull (discutée à le chapitre 6) qui fait intervenir le nombre de Schmidt  $Sc$  à la puissance  $4/3$ , où  $Sc = \frac{\nu}{D}$  est un nombre qui compare la viscosité cinématique du fluide et la diffusivité de la poussière en question.

Dans le cas des bulles stabilisées par des surfactants, Lorène Champougny *et al.* [63] ont effectué des mesures systématiques de la coordonnée angulaire réduite à laquelle le trou nucléé en fonction de la concentration. Cette coordonnée est définie comme  $\Theta = \frac{\theta_{rupt} - \theta_{min}}{\frac{\pi}{2} - \theta_{min}}$  avec  $\theta_{min}$  et  $\theta_{rupt}$  définis sur la figure 2.15a. Les résultats montrent une dépendance claire de la position de rupture à la concentration, avec une forte proportion de bulles éclatant au pied de la bulle à faible concentration, une transition lorsqu'on s'approche de la cmc avec une proportion de plus en plus significative de rupture à des positions plus élevées et finalement des bulles qui éclatent toutes à l'apex à partir de la cmc. Le processus de rupture n'est donc *a priori* pas le même à forte concentration où la bulle éclate à l'apex, c'est à dire là où le film est en moyenne le plus fin du fait du drainage gravitaire et les bulles où seules des traces de tensioactifs sont présentes, qui éclatent préférentiellement au pied. Ces résultats sont en accord avec Lhuissier [18] et Modini *et al.* [20] (pour des bulles utilisant des faibles concentrations de triton X-100, un tensioactif non ionique). En revanche, pour des solutions pures et très visqueuses, la rupture est systématiquement observée à l'apex, comme l'a rapporté Debrégeas [72].

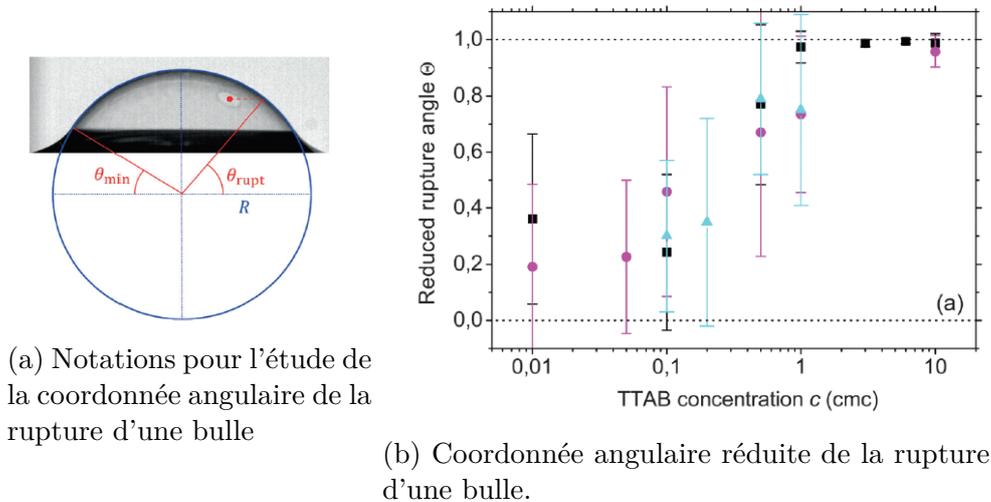


FIGURE 2.15 – Figures extraites de l'article de Champougny *et al.* [63]. Les bulles sont créées à l'aide d'une aiguille qui arrive au-dessus de la surface de l'eau avec un certain angle, ont un rayon de courbure d'environ 8 mm et sont générées avec un débit de  $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les carrés noirs correspondent à des mesures où l'aiguille est laissée en place après l'inflation de la bulle, les ronds violets à celles où l'aiguille est délicatement retirée après l'inflation et les triangles bleus à des mesures effectuées dans une boîte à gants pour minimiser les courants d'air et la présence d'impuretés.

Pour finir cette liste non exhaustive de faits expérimentaux et de modèles théoriques concernant la rupture, une revue plus complète sur les échelles de temps mécaniques et thermodynamiques en jeu dans le processus de rupture a été effectuée récemment par Emmanuelle Rio et Anne-Laure Biance [107].

Les éléments importants sont donc, d'un point de vue expérimental, qu'il faut être extrêmement précautionneux sur la propreté du système étudié dans le temps, de même que sur les courants d'air qui peuvent influencer l'évaporation. Le temps de vie d'un film peut être de nature essentiellement stochastique, mais ce n'est pas toujours le cas. Il faut pour cela que le processus de rupture se déroule sur une échelle de temps plus importante que l'amincissement. Un mécanisme existe pour rationaliser la rupture, qui repose sur une interface sans tensioactifs. D'autres modèles ont été développés pour montrer qu'une fraction de surface auparavant recouverte de tensioactifs peut se retrouver dénudée et initier ce mécanisme. Ces mécanismes sont qualifiés d'intrinsèques. De Gennes [108], puis Poulain [43] et Neel [106] proposent des mécanismes extrinsèques pour expliquer la rupture, comme la présence de poussières, qui serait immanente, à l'origine d'un mécanisme semblable aux antimousses.

## 2.5 Problématiques

À partir de cette brève revue littéraire, on peut soulever certaines questions qui sont bien évidemment biaisées par le fait que les travaux développés ci-après ont vocation à y répondre, du moins en partie.

Comment peut-on faire une mesure systématique et suffisamment bien caractérisée du temps de vie de film et de bulles ?

Peut-on en tirer quelque chose par rapport au mécanisme à l'origine de la rupture ? En particulier, dans quelle mesure le drainage et l'évaporation permettent-ils de prédire le temps de vie ?

Le modèle de drainage de Lhuissier [18] pour des systèmes très dilués fonctionne-t-il pour des systèmes plus concentrés et mieux contrôlés ? Est-il robuste à une variation de la taille des bulles ?

Le modèle de régénération marginale de Seiwert [55], qui fonctionne bien sur des films plans, peut-il être utilisé pour prédire l'évolution de l'épaisseur d'une bulle qui est sujette au même mécanisme d'instabilité ?

La suite de cette partie propose un certain nombre d'expériences, de résultats et de discussions qui sont des variations autour de ces thèmes.

### Synthèse du chapitre

- \* Ce chapitre détaille des modèles et notions que nous allons réutiliser par la suite :
  - La forme des bulles à la surface des bains liquides et en particulier le rapport  $\frac{P}{S}$  pour des bulles millimétriques (équation 2.4) et centimétriques (équation 2.5).
  - Les modèles de drainage de film existant qui intègrent l'effet de la régénération marginale :
    - \* Lhuissier&Villermaux [18] qui prédisent un loi de drainage en  $t^{-2/3}$  via un analyse de l'écoulement à travers le pincement (équation 2.24).
    - \* Seiwert *et. al* [55] qui décrivent le drainage de films dû à la montée des patches minces (équation 2.29).
  - L'évaporation convective pour un bain circulaire (équation 2.44).

# Chapitre 3

## Influence de l'humidité sur la rupture d'un film plan en génération continue

Dans cette partie, nous décrivons un travail qui a été impulsé par Lorène Champougny pendant sa thèse à l'aide de Robin Hénaff pendant son stage de L3 et dont j'ai repris et poursuivi les expériences, très similaires à d'autres que j'avais fait pendant mon stage de M1 (sous la direction de Lorène et Emmanuelle). Ce travail a été réalisé en collaboration avec Frédéric Restagno et François Boulogne.

L'objectif est de générer des films à l'aide d'un cadre extrait à vitesse constante d'un bain savonneux, dans un environnement contrôlé en humidité, pour mesurer l'impact de ce paramètre sur la longueur du film à la rupture. Dans un plan tout à fait classique, nous discuterons des méthodes expérimentales, puis des résultats que nous assortirons de l'analyse que nous en avons faite. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *Langmuir* en mars 2018 [109]. L'analyse, les figures et l'essentiel de la rédaction ont été faits par Lorène. Bien que ce chapitre ne concerne pas les bulles de surface, ce travail est le premier de l'équipe dans lequel le rôle de l'évaporation sur la rupture d'objets savonneux est étudié. Le travail présenté par la suite sur les bulles s'appuie sur les méthodes développées ici.

### 3.1 Matériaux et Méthodes

Dans ce travail, nous mesurons deux paramètres : la longueur  $L^*$  du film au moment de la rupture et l'épaisseur du film au cours de sa génération, environ 1 mm sous le ménisque horizontal du haut. Par ailleurs deux paramètres sont contrôlés, la vitesse de génération du film et l'humidité relative dans la boîte où se déroule l'expérience. Dans un premier temps, nous présentons le dispositif de génération et de mesure de  $L^*$  ainsi que la physico-chimie du système puis nous abordons la mesure de l'épaisseur du film, le contrôle de l'humidité et enfin la mesure du taux d'évaporation.

#### 3.1.1 Physico-chimie, génération des films et mesure de la longueur de rupture

La figure 3.1 représente schématiquement le montage expérimental utilisé pour ce travail. Un cadre rectangulaire en acrylonitrile butadiène styrène (ABS) de 20 mm de

large pour 90 mm de haut et dont les bords sont à section carrée d'environ 1 mm de côté est utilisé comme support sur lequel des fils de nylon (fil de pêche acheté auprès de Nanofil, Berkley) sont noués. Trois de ces fils sont fixés parallèlement à environ 1 mm du cadre : deux verticaux et le troisième horizontal, proche de l'arête haute. Ces fils serviront de support et définiront la taille du film. Leur diamètre est de  $140 \mu\text{m}$ . Ce cadre est vissé par le haut sur un support muni d'un ressort dont la résistivité, qui est reliée à la déformation, donc à la force exercée, est mesurée. Le capteur de force utilisé est HBM 5g : sa plage de mesure va de 0 à 49 mN avec une précision constructeur de 0,25 mN. Lorsqu'un film en génération rompt, la force appliquée sur ce capteur diminue subitement. Un rapide calcul d'ordre de grandeur, si l'on prend l'exemple d'un film long de 5 cm et épais de  $1 \mu\text{m}$ , avec une tension de surface de  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , montre que la principale cause de ce saut est la tension de surface. En effet :  $2\gamma L \gg \rho g L L^* h$ , où  $L$  est la largeur du film,  $h$  son épaisseur et  $L^*$  sa longueur à la rupture. Ce système permet donc d'obtenir une détection automatique de la rupture d'un film *via* l'analyse du signal émis par le capteur de force.

La génération du film est assurée par la translation verticale vers le bas de la platine de translation (Newport UTS 150 CC) sur laquelle un tube à base circulaire de 2,8 cm de diamètre contenant la solution d'intérêt est déposé. La position de la platine au cours du temps ainsi que sa vitesse sont contrôlées avec une grande précision grâce à un contrôleur de mouvement (Newport SMC100CC) qui fonctionne en boucle de rétroaction fermée (prend une consigne en entrée, reçoit une mesure de l'état du système, compare à la consigne, corrige, le tout à haute fréquence), une technologie qui doit beaucoup au cinéma pour les mouvements de caméra. On branche ce contrôleur et le capteur de force sur un ordinateur, le tout est ensuite synchronisé et interfacé grâce à un programme LabVIEW et le tour est joué : une mesure de la longueur des films en génération à vitesse constante au moment de la rupture peut être répétée un grand nombre de fois, de façon automatique. Comme évoqué à la section 2.4, le processus de rupture pouvant avoir un effet comparable à la dynamique de l'écoulement, le système peut donc être partiellement stochastique. En conséquence, il est important de faire un nombre de mesures suffisamment grand pour bien caractériser le système.

Un dernier élément concerne la définition de la position initiale, c'est-à-dire celle à partir de laquelle le film naît. Pour ce faire, on remonte doucement la platine de translation le long du cadre, jusqu'à ce que le ménisque horizontal du haut, le long du fil de pêche, se reforme. On mesure alors la position  $z_0$  de la platine. La longueur à la rupture est donc définie par  $L^* = z_{\text{rupture}} - z_0$ , où  $z_{\text{rupture}}$  est l'altitude à laquelle la rupture est détectée. La position  $z_0$  est mesurée entre chaque cycle de 20 à 50 mesures, c'est à dire environ toutes les 30 minutes, puis elle est extrapolée linéairement entre chaque mesure, de sorte que l'erreur typique sur cette mesure est de l'ordre de 0.5mm. En outre, cette position  $z_0$  sert aussi à définir l'origine des temps, nécessaire pour comparer les dynamiques d'amincissement. Lorsqu'un tirage à vitesse  $V$  commence, si on appelle  $z_{\text{init}}$  la position initiale de la platine, avec  $z_{\text{init}} < z_0$  (l'orientation des axes est montrée sur la figure 3.10), l'origine du temps pour notre film est définie par :  $t_0 = \frac{z_0 - z_{\text{init}}}{V}$ .

La solution savonneuse utilisée est à base d'eau ultrapure obtenue par filtration et dont la pureté est systématiquement vérifiée *via* une mesure de sa résistivité, d'autant plus grande que peu d'ions y sont présents, et donc qu'elle est pure : cette résistivité doit être d'au moins  $18,2 \text{ M}\Omega\text{m}$ . Le tensioactif utilisé est le TTAB : il appartient à la famille de tensioactifs présentée dans la section 2.1.2 et correspond à la notation  $\text{C}_{14}\text{TAB}$ . Sa concentration micellaire critique, en se référant à la relation empirique de Bergeron [33] est de :  $\text{cmc} [\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}] = 76300e^{-0.71n}$ , où  $n$  est la longueur de la chaîne aliphatique (ici

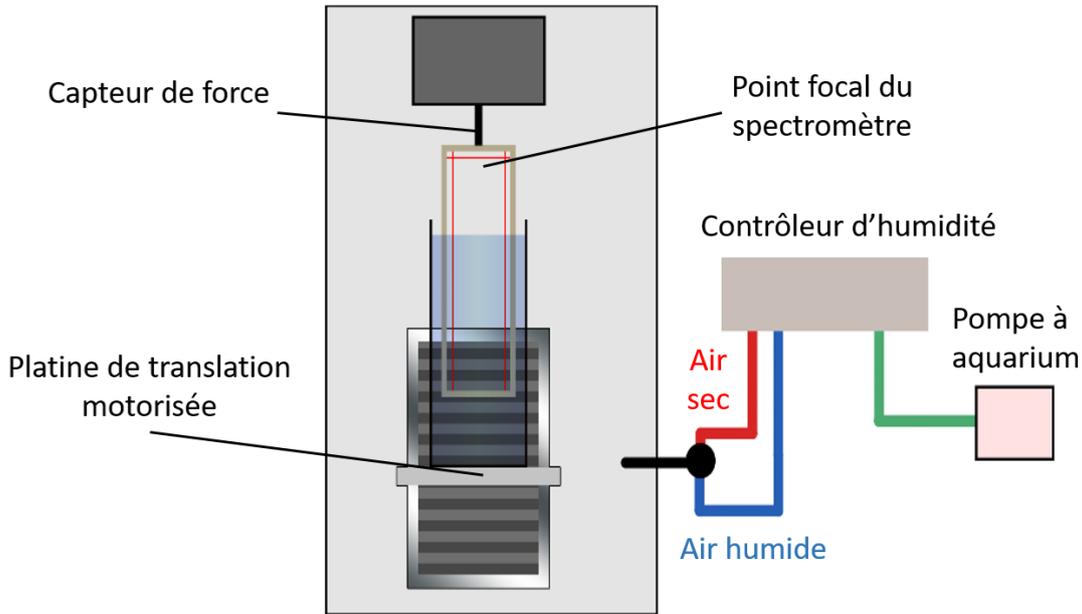


FIGURE 3.1 – Schéma du montage utilisé pour générer un film à vitesse contrôlée, mesurer sa longueur à la rupture et son épaisseur, le tout dans une boîte close et contrôlée en humidité. Les échelles ne sont pas respectées. Adapté de [109].

14), soit  $3.68 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Sa masse molaire  $M_{\text{TTAB}}$  étant de  $336.39 \text{ g.mol}^{-1}$ , la cmc est de  $\text{cmc} [\text{g.L}^{-1}] = \text{cmc} [\text{mmol.L}^{-1}] * 10^{-3} * M_{\text{TTAB}} \approx 1.24 \text{ g.L}^{-1}$ . La concentration utilisée dans ce travail est de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  soit environ 4 cmc. À noter que lorsque des impuretés sont présentes dans un composé susceptible de former des micelles en solution, on s'attend [110, 111] à ce que ces impuretés signalent leur présence à l'interface par un minimum autour de la cmc. À concentration très inférieure, les impuretés sont elles-mêmes si peu concentrées qu'elles sont virtuellement absentes. À concentration plus haute, les impuretés sont encapsulées dans les micelles, de façon qu'il n'est pas nécessaire dans cette expérience de purifier le produit commercial, contrairement à un travail ultérieur où nous avons travaillé à 0,5 cmc (voir section 4.1.4).

### 3.1.2 Mesure de l'épaisseur

Cette mesure a été décrite avec de nombreux détails dans la thèse de Lorène Champougny [78]. Le principe de la mesure, représenté sur la figure 3.2, repose sur l'analyse de la lumière blanche émise par un spectromètre en incidence normale sur le film dont on souhaite connaître l'épaisseur. Une partie du rayon incident est réfléchi directement sur la première interface air-film dans le collecteur, tandis qu'une autre partie est transmise dans le film. Une partie de cette intensité transmise sera elle même réfléchi sur la deuxième interface film-air, puis éventuellement transmise à nouveau à travers la première interface vers le collecteur (on peut aussi avoir plusieurs réflexions). Tant que le film a une épaisseur supérieure à  $\frac{\lambda}{4}$ ,  $\lambda$  [m] étant la longueur d'onde de la lumière incidente, on obtient ainsi des interférences qui peuvent être constructives ou destructives selon que la différence de chemin optique entre la partie directement réfléchi et celle qui a parcouru  $2h$  (l'épaisseur du film dans les deux sens), est un multiple entier de  $\lambda$  (interférences constructives) ou de  $\frac{\lambda}{2}$  (interférences destructives). Dans cette configuration, le spectre d'intensité collecté  $I_r(\lambda)$  est relié de façon bijective à l'épaisseur absolue du film, ce qui permet d'éviter l'écueil d'un

éclairage en lumière monochromatique, qui donne une épaisseur  $h$  modulo  $\frac{p\lambda}{2n}$ , où  $p$  est l'ordre d'interférence et  $n$  l'indice de réfraction dans le film. On peut cependant remonter à une épaisseur absolue dans ce cas si on connaît l'emplacement de l'ordre 0 d'interférence, par exemple en partant du film noir, à l'instar de Nierstrasz [47] qui compte alors le nombre de franges entre l'ordre 0 et la portion d'intérêt du film. Ou encore obtenir des différences relatives d'épaisseurs entre deux portions de film en comptant le nombre de franges d'interférence et en comptant sur une variation monotone de l'épaisseur, comme Lhuissier *et al.* [18] le mettent en avant.

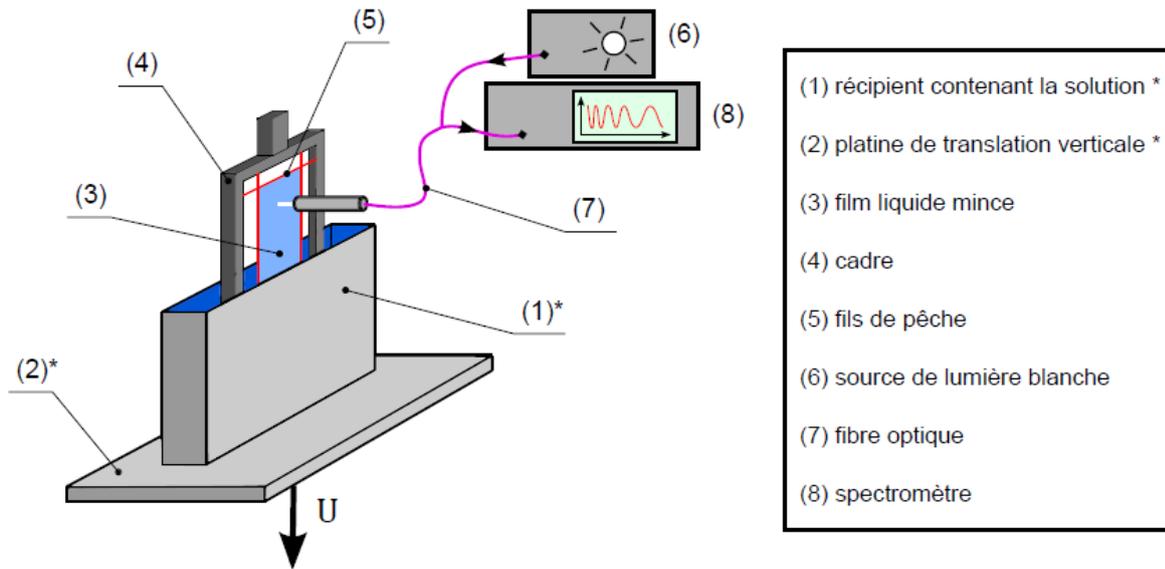


FIGURE 3.2 – Figure extraite de la thèse de Lorène Champougny [78]. Montage expérimental permettant de mesurer l'épaisseur d'un film pendant sa génération. Une cuve (1) contenant la solution (attention la cuve représentée ici n'est pas réaliste car nous utilisons une cuve à base circulaire de 2,8 cm de diamètre) est déplacée vers le bas à l'aide de la platine de translation (2). Un film (3) est généré grâce au cadre (4) sur lequel des fils de pêche (5) qui délimitent les frontières sont attachés. Une source de lumière blanche (6) émet un rayonnement qui est transmis *via* une fibre optique (7) et une lentille convergente dont le point focal est situé environ 1 mm sous le fil qui délimite la frontière supérieure du film. Le signal réfléchi par le film est ensuite collecté dans une deuxième fibre optique puis analysé par le spectromètre (8).

Dans le cas polychromatique, l'expression du signal réfléchi est :

$$\frac{I_r(h, \lambda)}{I_0} = \frac{4R \sin^2 \frac{\phi}{2}}{T^2 + 4R \sin^2 \frac{\phi}{2}}, \quad (3.1)$$

où on a  $R$  le coefficient de réflexion (rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente) et  $T$  de transmission de l'interface air/film. Ces deux coefficients sont fonctions exclusivement de la différence d'indices optiques entre les deux milieux. On a en effet  $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$  et  $T = 1 - R$ .  $\phi$  est le déphasage entre un rayon réfléchi une seule fois et un autre ayant traversé une ou plusieurs fois le film. Ce déphasage est relié (en incidence normale) à la différence de chemin optique par  $\phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$  avec  $\delta = 2hn$ .

Dans le cas d'une lumière polychromatique on a une relation bijective puisque si par exemple  $\sin\left(\frac{4\pi hn}{\lambda_1}\right) = \sin\left(\frac{4\pi hn}{\lambda_1} + \frac{\lambda_1}{2n}\right)$  est vraie, alors  $\sin\left(\frac{4\pi hn}{\lambda_2}\right) = \sin\left(\frac{4\pi hn}{\lambda_2} + \frac{\lambda_2}{2n}\right)$  avec

$\lambda_2 \neq \frac{k\lambda_1}{2n}$  et avec  $k$  un entier, ne peut pas être vraie en même temps. En conséquence, pour obtenir une mesure absolue de  $h$ , il faut et il suffit de collecter le spectre  $I_r$  et d'ajuster une fonction de la forme de l'équation 3.1 en faisant varier  $h$ .

Cette méthode fonctionne aussi longtemps qu'au moins une oscillation apparaît sur le spectre collecté, c'est à dire pour des épaisseurs supérieures à environ 200 nm. Pour des valeurs plus basses, l'ordre d'interférence du signal collecté est 0 ( $h < \frac{\lambda}{2}$ ). Connaissant l'ordre d'interférence, la relation entre  $I_r$  et  $h$  devient bijective pour toutes les longueurs d'onde. Le calcul, bien décrit dans la thèse de J.Delacotte [112] malheureusement indisponible en ligne, repose sur une astuce de calcul communément référencée sous le nom de renormalisation de Scheludko [113] (1920-1995 scientifique bulgare [114]) et aboutit au résultat suivant pour  $h_0$  :

$$h_0 = \frac{\lambda}{2\pi n} \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + \frac{n^2-1}{4}(1-\Delta)}}, \quad (3.2)$$

avec  $\Delta = \frac{I_r}{I_{\max}}$ , où  $I_{\max} = \max(I_r) = I_r(\phi = \pi)$  est l'intensité maximale mesurée sur le spectre. En pratique on sélectionne plusieurs valeurs d'intensité sur le spectre mesuré, on fait le calcul ci-dessus, on vérifie que le résultat est cohérent et on moyenne.

L'appareil utilisé peut être décrit comme suit. Deux fibres optiques (IDIL, France) sont branchées à l'instrument. L'une pour transmettre la lumière émise par la source blanche avec pour spectre un continuum de longueur d'onde dans l'intervalle 400-1000 nm. Cette lumière est ensuite focalisée à l'aide d'une lentille en sortie de la fibre. La deuxième fibre sert à collecter le signal réfléchi qui est mesuré par le spectromètre (Ocean Optics Nanocalc 2000 VIS/NIR). Dans le cadre de ce travail, le signal  $I_0$  est obtenu par réflexion sur un wafer de silicium et le point focal du spectromètre est ajusté environ 1 mm sous le fil qui délimite le haut du film. Un spectre est collecté toutes les 500 ms, ce qui permet d'obtenir l'évolution de  $h$  au cours du temps. La gestion et la synchronisation du spectromètre sont assurées grâce à la même routine LabVIEW que l'ensemble contrôleur de mouvement/capteur de force. Les spectres ont été analysés à l'aide du logiciel Nanocalc développé par Ocean Optics.

### 3.1.3 Régulation de l'humidité : version "Do It Yourself"

Le régulateur utilisé ici a été conçu par François Boulogne et a fait l'objet d'une publication récemment [115]. Sa présence au sein du laboratoire a évidemment été un atout décisif pour la mise en œuvre et je l'en remercie. Le montage utilisé correspond au Design B de cet article. Réguler, c'est pouvoir "souffler le chaud et le froid", ou plutôt le sec et l'humide, dans un système asservi. Pour ce faire, deux pompes à aquarium (Tetra 400), régulées en débit sont utilisées. L'une d'entre elles souffle dans un tuyau qui passe de façon étanche dans une bouteille d'eau et expulse l'air à la base de cette bouteille, de façon à former des bulles dans lesquelles la vapeur d'eau est à saturation le temps qu'elles remontent. Un autre tuyau, dont l'extrémité est dans la boîte expérimentale de dimensions sont 40 x 50 x 50 cm<sup>3</sup>, sort de cette bouteille. La deuxième pompe génère de l'air sec sur le même principe mais cette fois en soufflant dans une bouteille contenant du sel dessiccant. Pour que celui-ci assèche effectivement l'air, il faut le mettre régulièrement dans une étuve, si possible à 100°C, typiquement avant chaque expérience pour laquelle l'humidité est plus faible que celle du laboratoire.

L'asservissement repose sur la mesure de la variable à contrôler, faite ici avec un capteur Honeywell (USA, HIH-4021-003). On utilise un microcontrôleur programmable

de la marque Arduino, catalyseur de la mouvance "archive ouverte" (open source), essentiellement importée des USA, depuis les fablab du MIT jusqu'au Do It Yourself. On utilise ce microcontrôleur dans lequel un modèle d'asservissement lui aussi libre de droits<sup>1</sup> est importé. Le modèle d'asservissement est de type PID, pour Proportionnel-Intégral-Dérivé : il repose sur une fonction de transfert dont trois paramètres interdépendants permettent de jouer sur la rapidité du système pour atteindre une consigne, la valeur du dépassement, l'erreur statique en régime stationnaire, la robustesse du système à une modification (changement de température, etc...). Des méthodes existent pour optimiser ces paramètres (même des méthodes automatiques!). En pratique, j'ai gardé ici les valeurs des coefficients déterminés manuellement et dans des conditions comparables (le débit des pompes et le volume de la boîte asservie) par François Boulogne, parce que le montage fonctionnait correctement. Le microcontrôleur balaie donc toutes les secondes la tension de sortie du capteur, fait tourner le PID puis émet une impulsion dans le sec ou dans l'humide.

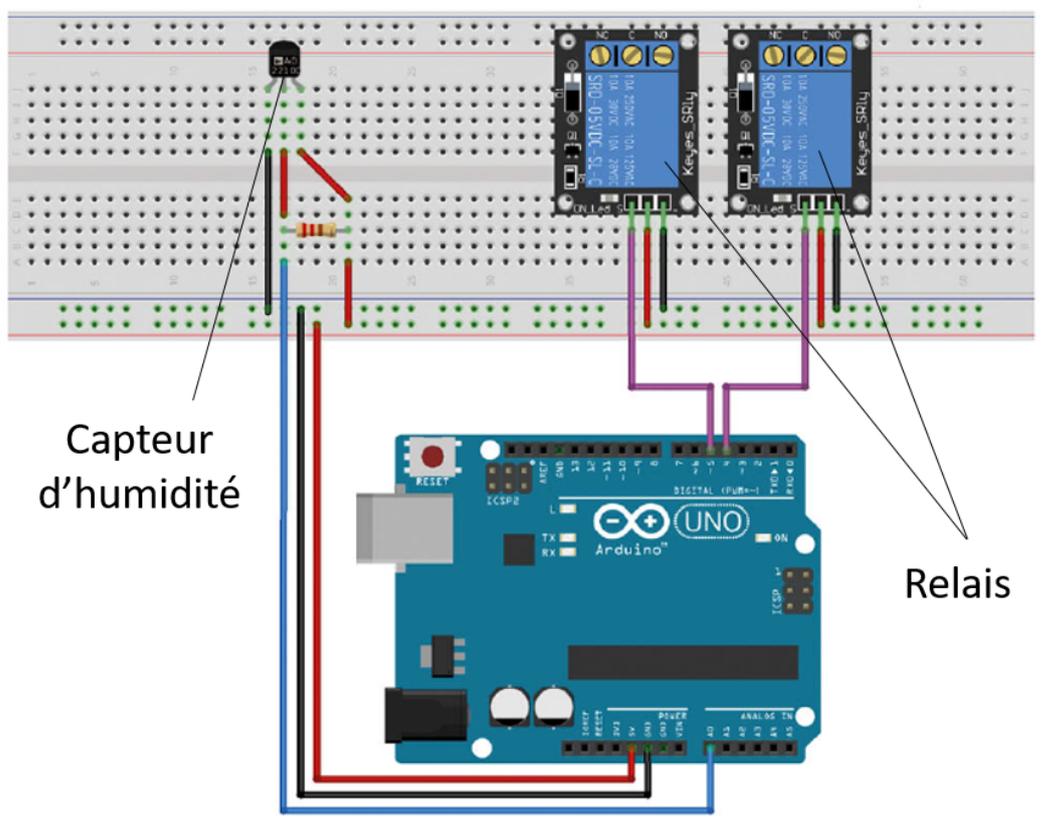


FIGURE 3.3 – Schéma du montage électronique pour assembler le régulateur d'humidité. Figure extraite et adaptée de [115]

Le tout est assorti d'un montage électronique où se rencontrent le capteur, le microcontrôleur et deux relais, qui fonctionnent comme des interrupteurs qui s'ouvrent avec un signal faible (les 5 V envoyés par l'Arduino qui est branché à un PC) et transmettent alors les 220 V du secteur qui activent une pompe ou l'autre. Le montage électronique est représenté sur la figure 3.3. Un écran LCD et un potentiomètre ont été ajoutés pour pouvoir lire l'humidité mesurée et ajuster la consigne sans avoir recours à l'ordinateur.

1. <https://github.com/br3ttb/Arduino-PID-Library/>

Par ailleurs, un autre montage un peu plus complexe faisant intervenir une électrovanne à double sortie avec son alimentation et un transistor, permettant de s'affranchir de la deuxième pompe à aquarium est aussi possible et a été utilisé pour les mesures d'évaporation. Toutes les informations nécessaires pour ce montage sont également disponibles en libre accès<sup>2</sup>. On peut voir ce montage sur la photo 3.4.

Les oscillations autour de la consigne rapportée dans ce travail [115] ont une amplitude d'environ  $\pm 0,5\%$ . La précision typique du capteur est de  $3,5\%$ . Cette précision est un peu moins bonne si l'on ne dispose pas des paramètres de calibration de sortie d'usine, ce qui est notre cas pour le capteur utilisé sur l'expérience de tirage de film (nous avons les spécifications pour la mesure d'évaporation). Les données d'interchangeabilité dans la fiche technique entre capteurs permettent cependant d'estimer l'erreur. Comme pour tous les capteurs d'humidité, la précision se dégrade lorsque l'on s'approche de la saturation. Une estimation pessimiste sur la valeur absolue de  $RH$  dans notre cas est de  $\pm 5\%$  pour  $RH \in [0, 60]\%$  et  $\pm 10\%$  pour  $RH \in [60, 100]\%$ . Il est important de préciser que l'erreur commise sur  $RH$  est beaucoup moins importante lorsque l'on compare deux expériences réalisées dans les mêmes conditions car de nombreuses sources d'erreurs, notamment celles liées à l'interchangeabilité, sont systématiques et vont donc se soustraire et non s'additionner.

### 3.1.4 Mesure du taux d'évaporation

Le taux d'évaporation de la solution d'intérêt (eau ultrapure + TTAB à 4 cmc) a été mesuré et comparé à celui de l'eau pure, pour s'assurer que ceux-ci sont comparables. On peut en effet trouver dans la littérature des travaux qui tendent à démontrer un ralentissement de l'évaporation lorsqu'il y a présence de tensioactifs [116], même si cet effet tend à se vérifier plutôt en présence d'un co-tensioactif, qui vient s'adsorber en plus d'un autre tensioactif, augmentant ainsi la saturation de l'interface et son imperméabilité aux échanges.<sup>3</sup> Une photo du montage expérimental pour mesurer le taux d'évaporation est visible sur la figure 3.4. Une balance de précision (OHAUS) est introduite dans une boîte en plexiglas de dimensions  $50 \times 50 \times 50$  cm<sup>3</sup>. Un trou à l'arrière permet d'introduire le capteur d'humidité et les deux tuyaux, nécessaires pour réguler l'humidité avec le même appareil que pour le tirage de film (voir section ci-dessus). Le câble permettant de relier la balance avec l'ordinateur passe également par ce trou, qu'on comble comme faire se peut avec du parafilm "M" (ce qui a un effet plutôt psychologique qu'autre chose). Une boîte de pétri de 5,7 cm de diamètre est déposée sur la balance de précision, puis remplie à ras bord avec la solution testée. Une pipette est utilisée à la fin pour obtenir, à l'œil nu, la surface la plus plane possible (éviter un ménisque). On laisse ensuite le régulateur procéder pendant au moins 30 minutes, de façon à obtenir une humidité relative proche de 50% dans la boîte. Une fois l'humidité stabilisée, un programme python permet de lire et d'enregistrer la masse mesurée par la balance toutes les secondes et ainsi d'obtenir un taux d'évaporation total *via* la perte de masse cumulée  $\Delta m$  au cours du temps :

$$\Delta m = -(m_0 - m(t)) \quad (3.3)$$

où  $m_0$  est la masse de la boîte au temps zéro. Un ajustement linéaire est ensuite appliqué sur les courbes obtenues pour pouvoir comparer les taux d'évaporation qui constituent une

2. [https://github.com/sciunto-org/humidity\\_regulator](https://github.com/sciunto-org/humidity_regulator)

3. On ne saurait cependant que trop recommander de ne pas reproduire les expériences de déploiement sur des lacs entiers comme présenté dans le livre cité, par mesure de précaution. Même si l'eau est un bien précieux, d'autres solutions sont envisageables.

mesure indirecte de l'activité de l'eau, donc de sa propension à s'évaporer. Le crédit pour la mise en place du montage expérimental, de l'élaboration de la boîte à la communication automatisée avec sa balance, revient à François Boulogne.

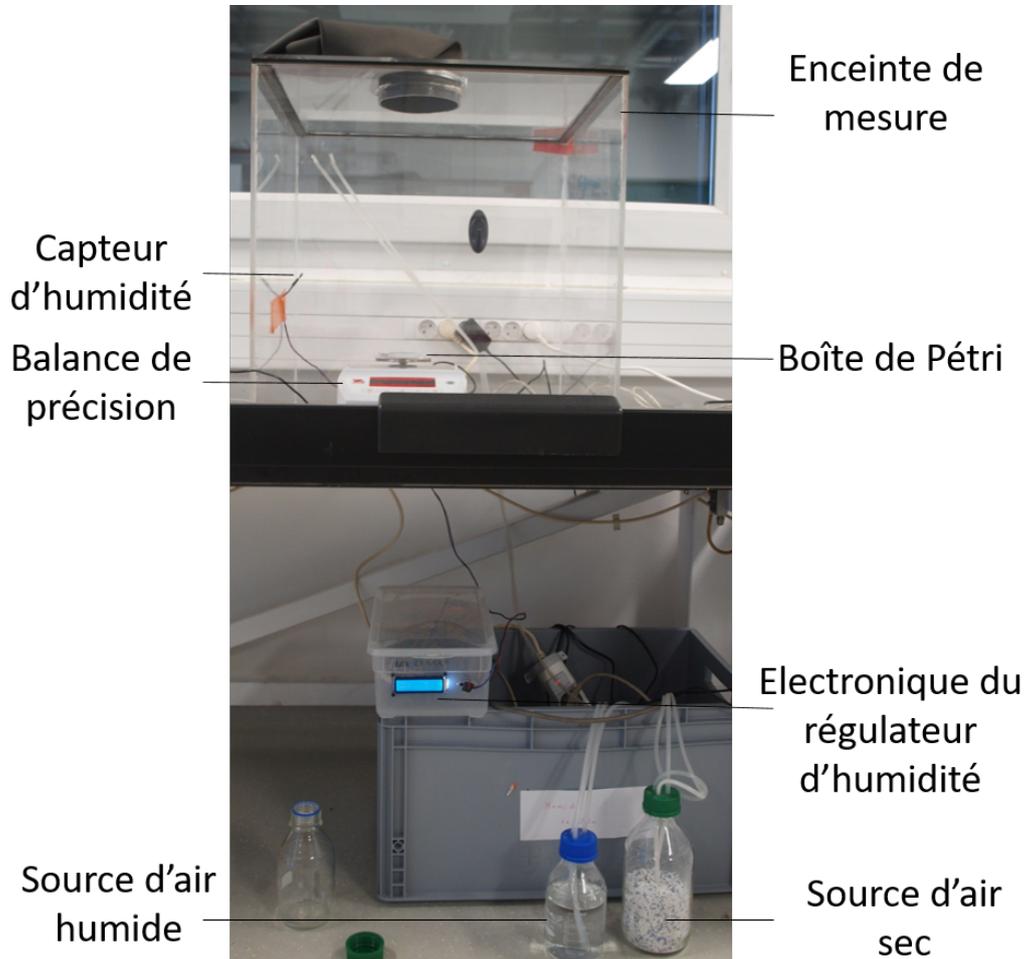


FIGURE 3.4 – Photo annotée du montage expérimental mis en place par François Boulogne pour mesurer le taux d'évaporation d'une solution dans un environnement contrôlé en humidité.

## 3.2 Résultats et discussion

### 3.2.1 Résultats et analyse

La figure 3.5 représente la longueur des films à la rupture  $L^*$  pour différentes vitesses de génération  $V$ . Chaque point représente la moyenne de 20 mesures au minimum et les barres d'erreur sont estimées avec la déviation standard. On voit d'une part que, pour une humidité donnée,  $L^*$  tend à augmenter avec la vitesse de tirage. La dépendance quantitative entre les deux paramètres semble être algébrique, comme l'indique la représentation des mêmes données en échelle log-log. En particulier, cette dépendance mesurée ici est en accord avec les mesures effectuées par Saulnier *et. al* [117], qui trouvent expérimentalement une dépendance de la forme  $L^* \propto V^{0.4}$ . L'autre tendance importante que cette figure

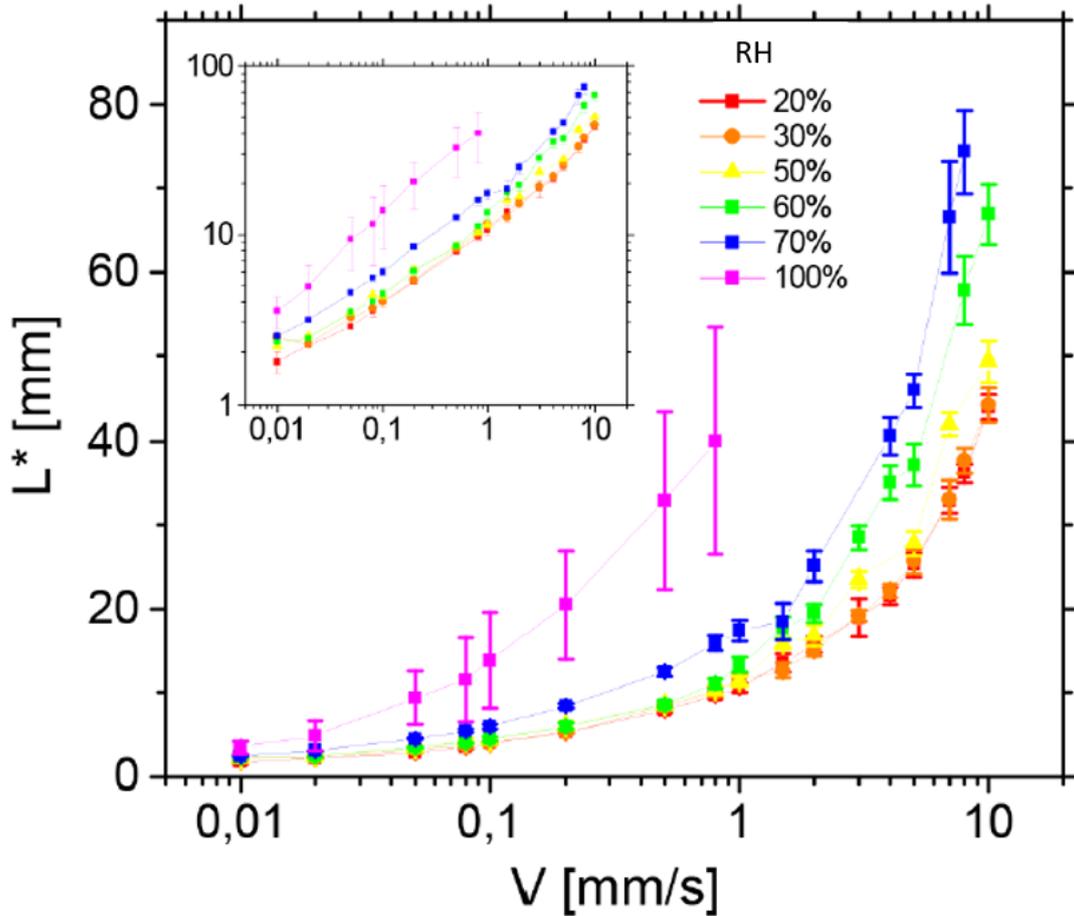


FIGURE 3.5 – Adaptée de [109]. Longueur du film  $L^*$  à la rupture en fonction de la vitesse  $V$  de tirage, pour différentes humidités  $RH$ . Chaque point correspond à au moins 20 mesures. Les barres d'erreur sont estimées avec l'écart-type des mesures. L'insert représente les mêmes données en échelle log-log.

met en évidence est le fait que, pour une vitesse de tirage donnée, plus l'atmosphère dans la boîte est humide, plus le film est stable.

Notons que pour des valeurs élevées à la fois de l'humidité et de la vitesse, le dimensionnement du montage a montré ses limites car certains films tenaient toujours lorsque la totalité du cadre (90 mm de longueur) était sortie de la solution. Ainsi, si pour une série de mesures donnée, au moins un des films mesurés excède cette longueur, la série est biaisée tant sur la moyenne que sur l'écart-type. Ces mesures ne sont donc pas valables et ne sont pas prises en comptes.

La figure 3.6 permet une meilleure appréhension du phénomène. On voit en effet que si l'on représente les mêmes données (symboles vides) en fonction de l'humidité relative mais en normalisant toutes les longueurs de rupture par celle qui est mesurée à  $RH=20\%$ , on trouve une tendance qui est similaire pour toutes les vitesses de tirage et qui n'est pas linéaire. La dépendance de  $L^*$  à  $RH$  est d'autant plus forte que l'on se rapproche de la saturation, *ie*  $RH=100\%$ . Des expériences complémentaires pour mieux caractériser cet effet statistiquement sont menées à une vitesse de tirage fixée à  $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$  (carrés noirs pleins) dans un intervalle d'humidité relative allant de 10 à 85%. Pour ces expériences au moins 200 films ont été mesurés pour chaque point. On remarque de façon intéressante que la quantité  $\frac{\sigma(L^*)}{\langle L^* \rangle}$ , où  $\sigma(L^*)$  et  $\langle L^* \rangle$  sont respectivement la déviation standard

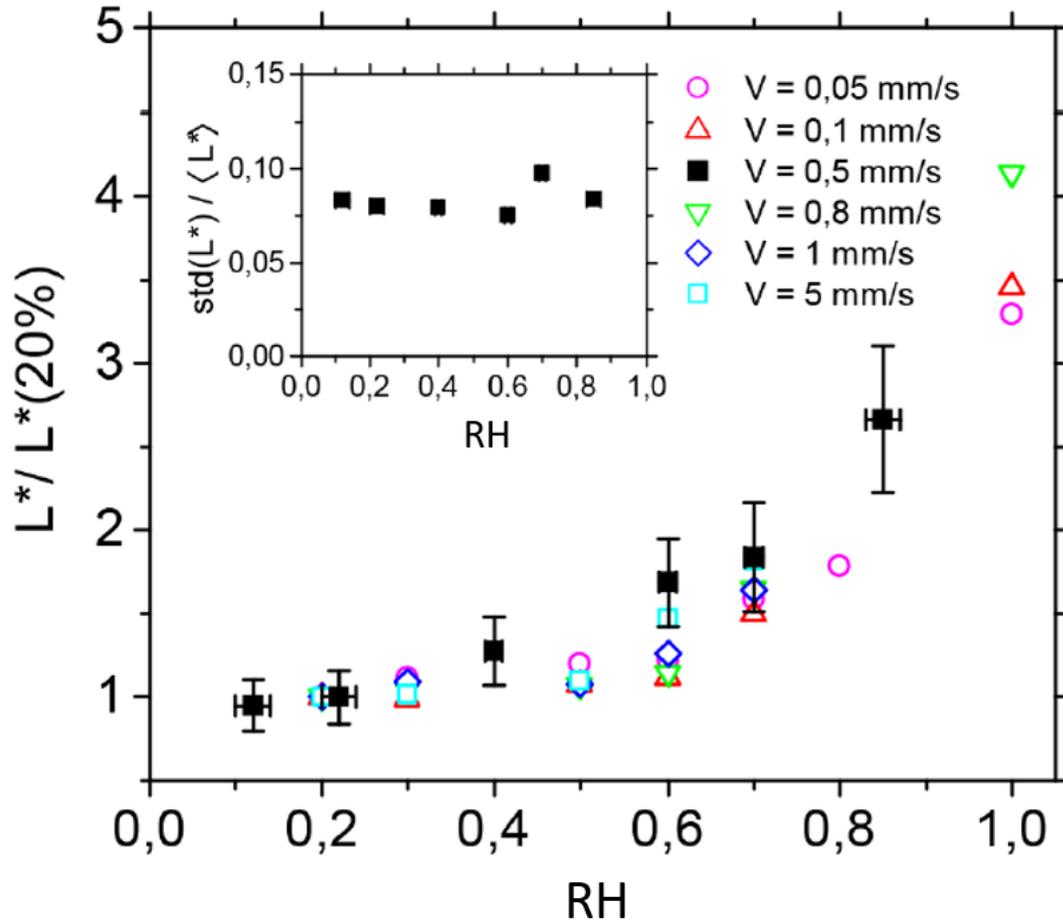


FIGURE 3.6 – Extraite de [109]. Longueur de rupture normalisée par la longueur de rupture à  $RH=20\%$  pour différentes vitesses, en fonction de  $RH$ . Symboles vides : mêmes données que la figure 3.5. Carrés noirs pleins : les points représentent la moyenne sur au moins 200 mesures et les barres d'erreur l'écart-type correspondant. Insert : évolution du rapport entre l'écart-type et la moyenne en fonction de  $RH$  pour les mesures à  $V=0,5$ mm/s

et la moyenne arithmétique des mesures, est constante dans la gamme de  $RH$  sondée. Cette remarque suggère que le mécanisme de rupture stochastique n'est pas affecté par l'humidité. Elle constitue aussi un appel du pied de la part d'expérimentateurs qu'un tel comportement interpelle.

Les mesures d'amincissement à vitesse  $V=0,5\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  constante et  $RH$  variable sont représentées sur la figure 3.7. Les points correspondants à  $h=0 \mu\text{m}$  ne correspondent pas à des mesures de l'épaisseur mais à la détection de la rupture. On voit que l'évaporation n'a pas d'influence notable sur la dynamique de drainage des films. L'âge du film à la rupture, en revanche, en dépend. Pour des raisons détaillées dans la section suivante, l'analyse des données repose sur l'extraction du taux d'amincissement au moment de la rupture  $\frac{\partial h(z, <t^*>)}{\partial t}$ , où  $t^* = \frac{\langle L^* \rangle}{V}$ . En l'absence d'un modèle analytique suffisamment robuste (dont l'élaboration n'est pas l'objet de ce travail), quatre fonctions *ad hoc* sont ajustées aux données, ce qui permet d'obtenir par simple dérivation une estimation empirique du taux d'amincissement, que l'on prendra comme la moyenne de ces quatre estimations. La figure 3.8 résume cette analyse.

Enfin, la comparaison des taux d'évaporation de l'eau avec et sans TTAB est donnée

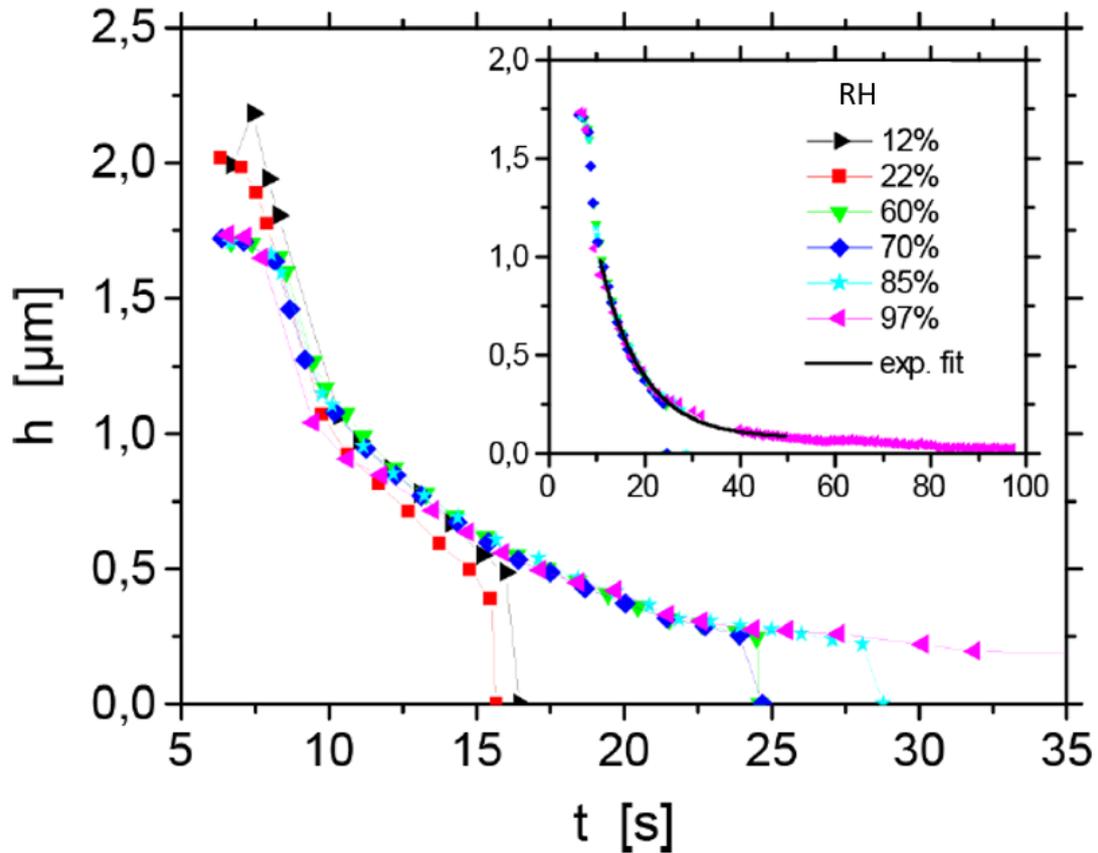


FIGURE 3.7 – Extraite de [109]. Évolution temporelle de l'épaisseur du film 1 mm sous sa frontière supérieure, pour différentes valeurs de RH. L'insert représente les mêmes données avec toute la série temporelle mesurée à  $RH \approx 97\%$  et un ajustement exponentiel dans l'intervalle  $t=10-50$  s

sur la figure 3.9. Les flux d'évaporation moyens estimés à partir des ajustements linéaires de ces courbes sont respectivement  $64 \pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $64 \pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'eau pure et pour une solution de TTAB à 4 cmc. La dispersion plus importante mesurée pour le TTAB pourrait être due aux ménisques sur les bords de la boîte de pétri qui sont ajustés à l'œil nu et qui pourraient avoir un impact important sur le flux global. Le résultat important ici est qu'on peut considérer sans problème que l'activité de l'eau avec ou sans TTAB est la même.

### 3.2.2 Discussion

Pour rationaliser ces résultats, considérons dans un premier temps la structure du film au cours du temps en un point donné. Une image typique de film pendant l'extraction, ainsi que la définition des axes, sont présentés sur la figure 3.10. Les franges d'interférences visibles sur la partie supérieure du film, horizontales et parallèles, sont la signature de ce que les écoulements dominants sont orientés selon  $z$ . L'écoulement peut être considéré comme symétrique dans la direction  $x$  par rapport au centre du film. La zone du bas, qui correspond à celle qui vient de naître, a une épaisseur homogène qu'on appelle épaisseur de Frankel, qui est décrite théoriquement [65] et bien caractérisée expérimentalement [118, 119], en tout cas pour notre système dont le nombre capillaire est  $Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \approx 1.3 \times 10^{-5}$ . Le scénario de la vie d'un film en génération peut se résumer comme suit. Dans la

name	functional form $h(t)$	parameters
exponential	$A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + h_0$	$A_1, t_1, h_0$
power law	$at^b \ (b < 0)$	$a, b$
rational 1	$\frac{1}{a + bt^c}$	$a, b, c$
rational 2	$A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (t/t_0)^p}$	$A_1, A_2, t_0, p$

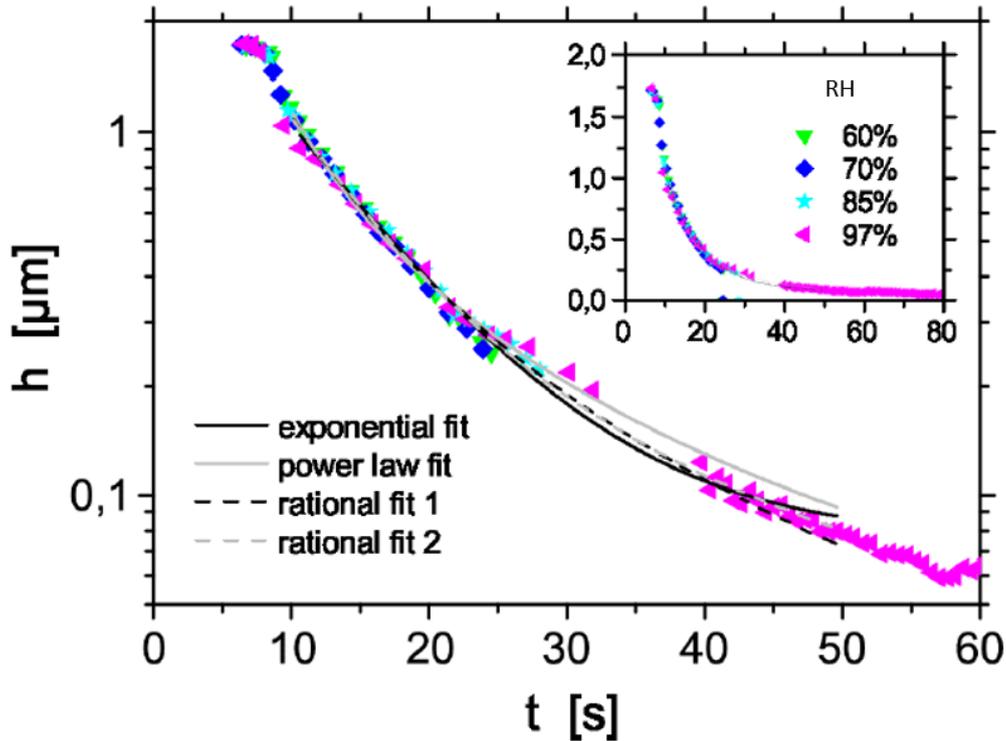


FIGURE 3.8 – Extraite de [109]. Mêmes données que la figure 3.7. Les détails des différents ajustements utilisés sont donnés dans la table.

zone du bas du film, là où les interfaces sont nouvellement créées, il y a une zone épaisse et homogène dans laquelle l'entraînement visqueux équilibre la pression capillaire. Au-dessus de cette zone se trouve une zone qui s'amincit continûment (i) du fait de l'écoulement de liquide entre les deux interfaces, le drainage, entraîné notamment par gravité et (ii) du fait de l'évaporation du liquide à travers les deux interfaces. Notre mesure de l'épaisseur se situe dans cette zone d'amincissement. On peut donc écrire  $h = h(z, t, RH)$  et :

$$\frac{\partial h(z, t, RH)}{\partial t} = -j_d(z, t) - 2j_e(RH), \quad (3.4)$$

où  $j_d(z, t)$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] est le taux d'amincissement dû à l'écoulement du liquide et  $j_e$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] le taux d'évaporation, supposé constant. Le facteur 2 prend en compte l'existence de deux interfaces qui s'évaporent. Nos résultats montrent que le taux d'amincissement n'est pas influencé par l'humidité et donc par l'évaporation, mais que le film rompt d'autant plus tôt que l'humidité est faible, donc l'évaporation élevée. Ceci est en accord avec nos

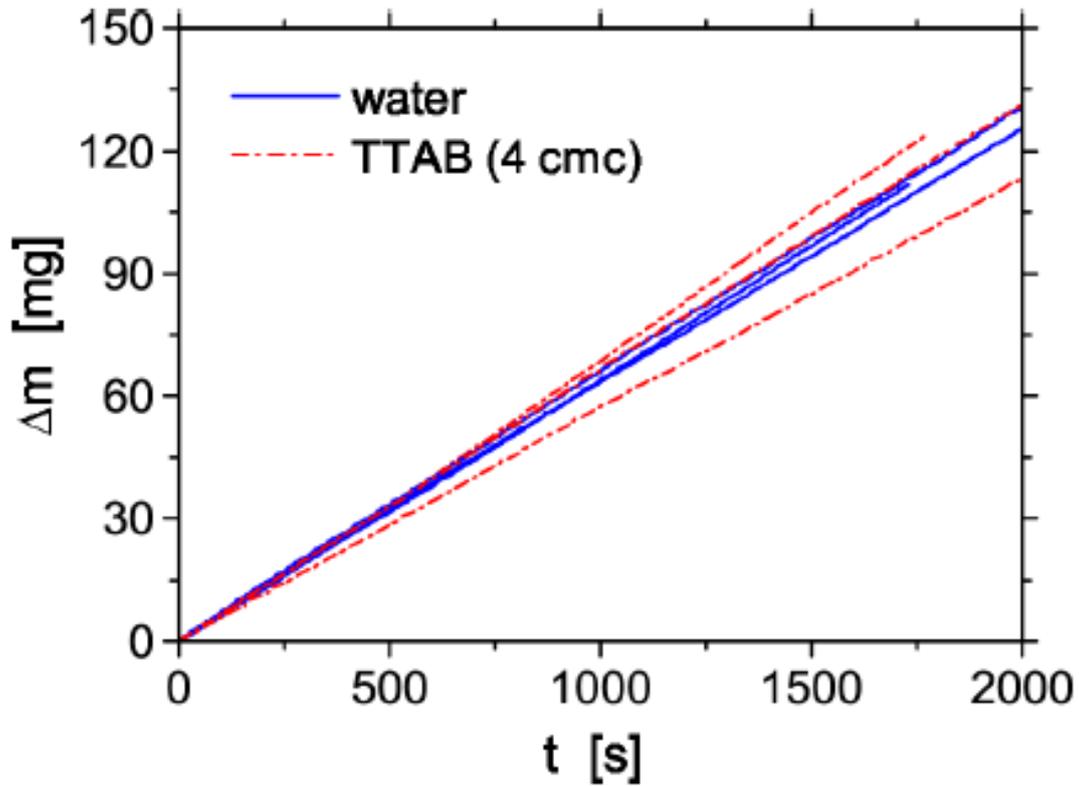


FIGURE 3.9 – Extraite de [109]. Mesure de la perte cumulée de masse par évaporation au cours du temps dans une boîte de pétri de 5,7 cm de diamètre, pour une humidité ambiante de 50%, pour de l'eau et des solutions de TTAB à 4 cmc.

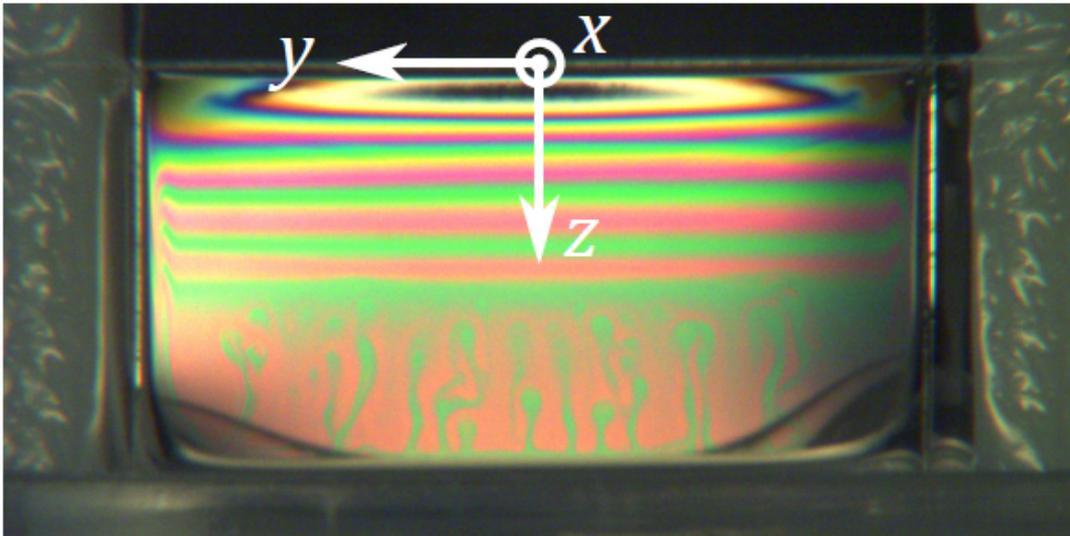


FIGURE 3.10 – Extraite de [109]. Photographie d'un film au cours de la génération. La vitesse de tirage est de  $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et l'humidité ambiante de 80%.

mesures de  $L^*$  et nous conduit naturellement à explorer une hypothèse qui inclut le taux d'évaporation et la rupture. Nous faisons l'hypothèse que le critère pour que le film rompe est que l'amincissement lié au drainage, décroissant, devienne égal au flux d'évaporation, supposé constant. Formellement, avec  $t^*$  [s] le temps auquel le film rompt :

$$j_d(z, t^*) \sim 2j_e. \quad (3.5)$$

Ou, de façon équivalente :

$$\frac{\partial h(z, t^*)}{\partial t} \sim -4j_e. \quad (3.6)$$

Pour tester cette hypothèse, il nous faut estimer  $j_e$ . En loi d'échelle, et puisque nous avons vérifié que l'on peut considérer le problème comme s'il s'agissait de surfaces d'eau pure, ce flux s'écrit :

$$j_e \sim \frac{D_{v,\text{eau}}}{\rho} \frac{c_{\text{sat}} - c_\infty}{\mathcal{L}}, \quad (3.7)$$

où  $D_{v,\text{eau}} \approx 2 * 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air et  $\rho$  la densité de l'eau.  $c_{\text{sat}}$  et  $c_\infty$  sont respectivement la concentration massique de vapeur d'eau au voisinage et loin de la surface. Leur différence peut s'écrire (voir équation 2.34)  $c_{\text{sat}} - c_\infty = \frac{M_{\text{eau}}P_{v,\text{sat}}}{R_{\text{gp}}T}(1 - RH)$ . Enfin,  $\mathcal{L}$  est une longueur caractéristique du problème, qui détermine l'amplitude du gradient de concentration en vapeur d'eau, depuis la saturation au voisinage de la surface qui évapore, jusqu'au loin dans la boîte où l'humidité est contrôlée. En l'absence de modèle analytique qui prenne en compte les contributions diffusives et convectives dans cette géométrie, cette longueur nous permet d'évaluer l'évaporation dans son ensemble en loi d'échelle. Nous faisons ici l'hypothèse supplémentaire que cette longueur est donnée par  $\langle L^* \rangle$ , la longueur moyenne de rupture mesurée pour une humidité donnée, d'où :

$$\frac{\partial h(z, t^*)}{\partial t} \langle L^* \rangle \sim -4 \frac{D_{v,\text{eau}}}{\rho} \frac{M_{\text{eau}}P_{v,\text{sat}}}{R_{\text{gp}}T}(1 - RH) \quad (3.8)$$

Nous sommes en mesure d'évaluer  $\frac{\partial h(z, \langle t^* \rangle)}{\partial t}$  grâce à la méthode décrite dans la figure 3.8. Le temps  $\langle t^* \rangle$  auquel nous estimons la dérivée des fonctions *ad hoc* utilisées est défini comme  $t^* = \frac{\langle L^* \rangle}{V}$ . Les résultats bruts de cette estimation sont représentés dans l'insert de la figure 3.11. Et nous sommes donc en mesure d'évaluer si nos hypothèses permettent de décrire nos mesures, ce que nous faisons en traçant l'équation  $\langle L^* \rangle = f(1 - RH)$  sur la figure 3.11. On voit que la tendance attendue est très fidèle aux résultats expérimentaux. À noter que l'insert correspond au résultat auquel on s'attendrait si la longueur caractéristique retenue avait été celle du bain (de rayon environ 1,4 cm), qui est constante pour toutes les expériences.

La pente de la droite d'ajustement aux données est de  $5.6 \times 10^2 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette pente est prédite par notre modèle comme  $4 \frac{D_{v,\text{eau}}}{\rho} \frac{M_{\text{eau}}P_{v,\text{sat}}}{R_{\text{gp}}T}$ , qui vaut environ  $12 \times 10^2 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  pour de l'eau. Nous avons donc une concordance qualitative très bonne pour la tendance et quantitative raisonnable entre le modèle et les données.

### 3.3 Conclusion

En conclusion, nous avons pu mesurer systématiquement la longueur de rupture de films extraits à vitesse constante d'une solution savonneuse. Les résultats montrent que cette longueur augmente de façon monotone et de plus en plus rapidement avec l'humidité. En outre, des mesures de l'épaisseur du film proche de la zone la plus fine montrent que l'évaporation n'a pas d'impact sur la dynamique de drainage. Ces observations nous ont conduit à définir un critère phénoménologique de rupture qui aboutit à une bonne

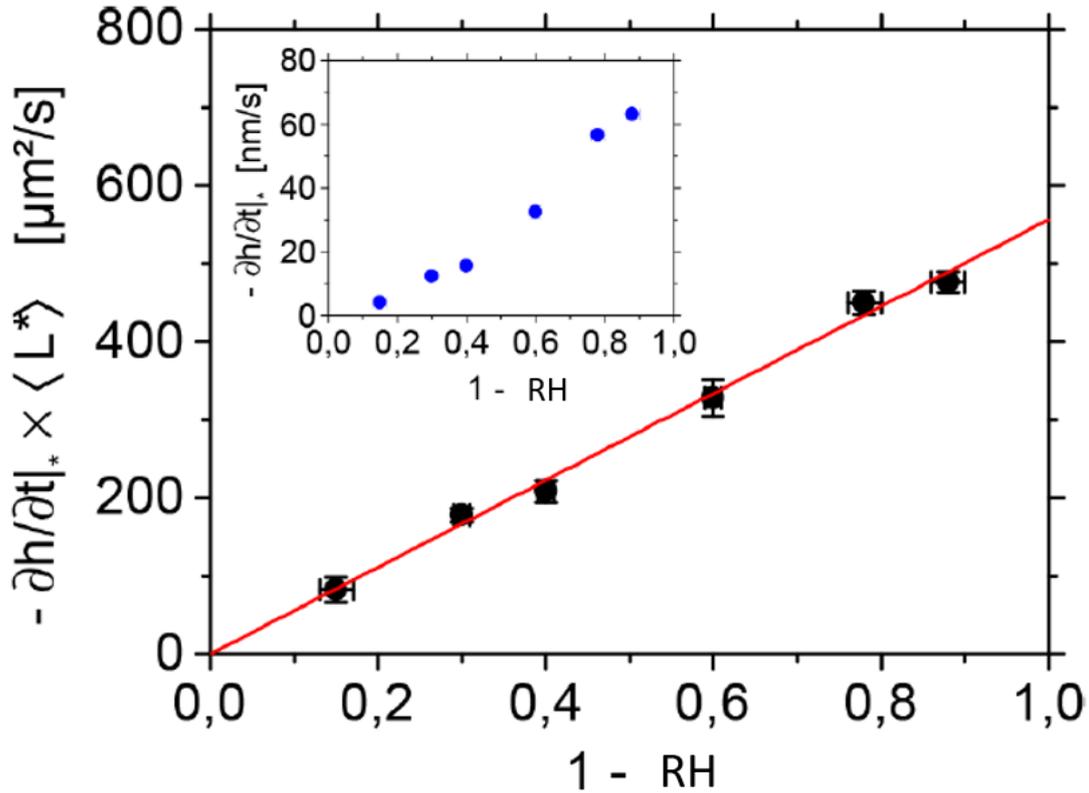


FIGURE 3.11 – Extraite de [109]. Variations de  $\frac{\partial h(z, \langle t^* \rangle)}{\partial t} \langle L^* \rangle$  avec  $(1 - RH)$ . Les barres d'erreurs verticales représentent l'écart-type des évaluations de  $\frac{\partial h(z, \langle t^* \rangle)}{\partial t}$  avec différentes fonctions *ad hoc*. La ligne rouge est un ajustement linéaire dont on force le passage par zéro. L'insert représente ces estimations en fonction de  $(1 - RH)$ .

représentation générale du système. Pour ce faire, nous avons postulé que la longueur caractéristique qui détermine le taux d'évaporation est la longueur du film.

Cela ouvre des perspectives pour réaliser des travaux afin de mieux comprendre ce résultat. Des expériences complémentaires sur des systèmes pour lesquels les conditions aux limites seraient plus aisées à prendre en compte théoriquement pourraient constituer un pas dans ce sens. La thèse cohabilitée CNRS/Saint Gobain que Marie Corpart va commencer en ce mois de septembre 2019 pourrait apporter des réponses. Enfin, des travaux [30, 43, 120] suggèrent que l'évaporation pourrait activer des boucles de rétroactions aux effets importants sur la stabilité des films *via* des inhomogénéités de flux local ou d'épaisseur, qui entraînent des écoulements de Marangoni. De tels effets n'ont pas été utiles ici pour décrire notre système, ce qui soulève la question de savoir à quelle(s) condition(s) ils deviennent importants. Étant donné l'importance de l'humidité sur la stabilité des films et la nature éparse des études sur ce sujet, ce travail ouvre une voie possible sur ce chemin.

Pour mettre ce travail en perspective avec le chapitre suivant, il faut noter que le critère de rupture noté ici correspond au temps caractéristique de drainage, défini comme le temps qu'il faut pour le taux d'amincissement du film dû au drainage devienne égal au taux d'évaporation du film. Il faut insister sur la nature phénoménologique de ce critère ; rien ne permet en effet de comprendre à partir de celui-ci quel est le mécanisme à l'origine de la nucléation d'un trou. À la lumière du travail présenté dans la section suivante qui

porte sur la stabilité de bulles centimétriques dans un environnement contrôlé en humidité, nous verrons que le critère retenu ici, qui correspond plus loin à  $\tau_{\text{drainage}}$  est insuffisant. Ce critère implique que quels que soient les processus à l'œuvre qui mèneront finalement à la rupture, les échelles de temps correspondantes sont négligées devant celle qu'il faut pour que les deux flux d'amincissement deviennent du même ordre de grandeur. Si cette interprétation permet une bonne représentation des données présentées ici, nous verrons que la durée d'amincissement dominée par l'évaporation ne pourra pas être négligée dans le cas général.

#### **Synthèse du chapitre**

- \* Nous avons mesuré l'impact de la vitesse de tirage et de l'humidité ambiante sur la taille maximale de films extraits à vitesse constante d'une solution savonneuse.
- \* La dynamique d'amincissement en haut du film est également rapportée.
- \* Les résultats indiquent que l'humidité n'a pas d'impact significatif sur la dynamique d'amincissement. En revanche, la longueur maximale des films en dépend fortement, d'une façon non linéaire.
- \* Un critère phénoménologique est défini : lorsque l'amincissement dû à l'évaporation devient du même ordre de grandeur que l'amincissement dû au drainage, le film rompt.
- \* L'écriture du flux d'évaporation en loi d'échelle montre que ce critère représente correctement les données. Pour ce faire, nous avons montré que la longueur caractéristique la plus appropriée est la longueur du film à la rupture.

# Chapitre 4

## Impacts de l'évaporation et de la taille de bulles centimétriques sur leur stabilité

Ce travail a été réalisé en grande partie au laboratoire Navier de l'Université Paris-Est en collaboration avec Marina Pasquet.

L'idée de départ de ce travail, en cours de publication, est de faire des expériences modèles pour mieux comprendre ce qui fixe la stabilité d'une bulle, lorsque peu de tensioactifs sont présents. Afin de maîtriser au mieux les paramètres de l'expérience, nous utilisons du TTAB à 0,5 cmc. Nous restons là aussi sur un plan classique avec les matériaux et méthodes expérimentales dans une première partie, puis les résultats et leur discussion par la suite.

### 4.1 Matériaux et méthodes

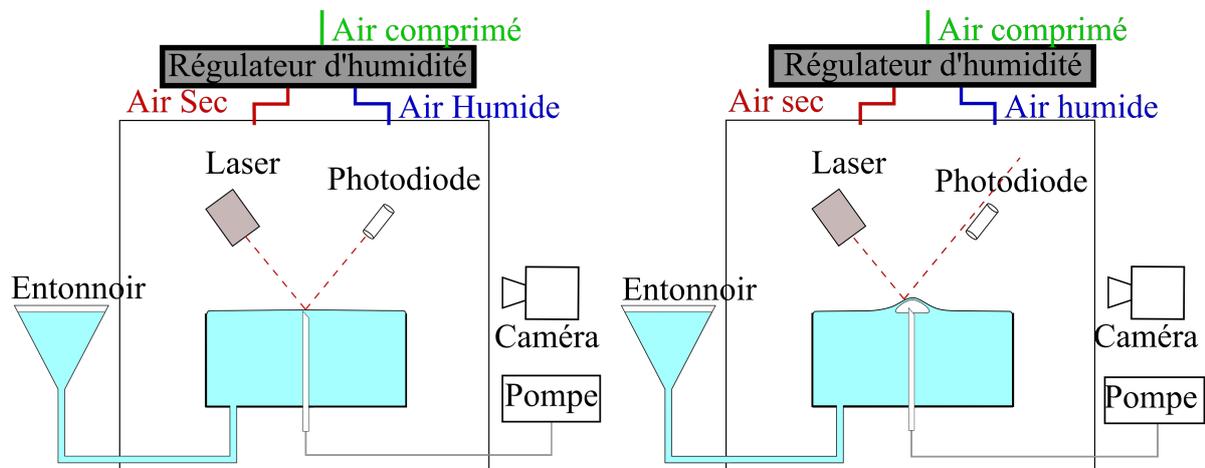
#### 4.1.1 "Chronobulle" : un montage pour mesurer le temps de vie des bulles

Le gros du montage, en particulier la conception (merci à l'équipe technique transversale de Navier : Pascal Moucheront, David Hautemayou, Cédric Mézière et Christophe Courier), l'électronique (merci à Christophe Courier), la partie mécanique (merci à David Hautemayou et Cédric Mézière) ainsi que l'interface Python (merci à Christophe Courier) existait quand je suis arrivé. Beaucoup de choses ont cependant été modifiées au cours des expériences, pour adapter le système à nos besoins. Mes contributions concernent l'adoption d'une nouvelle enceinte de mesure, l'injecteur pour faire varier la taille des bulles, le contrôle de l'humidité et la visualisation.

##### 4.1.1.1 Éléments et principe du montage

Un schéma de principe du montage est donné sur la figure 4.1. Une enceinte de type boîte à gant, de dimension  $75 \times 45 \times 45$  cm<sup>3</sup>, constitue le lieu de la mesure, permettant ainsi une régulation hygrométrique de l'atmosphère environnante. Un promontoire à quatre pieds ajustables, d'environ 20 cm de haut, avec une plaque en plexiglas percée en son centre d'un trou de 4 cm de diamètre, sert de réceptacle pour la cuve de mesure. Celle-ci, également en plexiglas, est cylindrique de diamètre 4 cm à sa base et est surplombée d'une

bague d'environ 5 cm de diamètre, de façon à pouvoir être déposée dans le réceptacle. Pour faciliter la stabilisation du ménisque, une deuxième bague en téflon est maintenue mécaniquement au-dessus de la bague en plexiglas. Suite à des débordements constatés, probablement par remontée capillaire entre les deux bagues, un joint torique a été ajouté et demeure comprimé par un système de quatre vis. Un premier trou à la base de la cuve est relié *via* un tuyau flexible d'environ 8 mm de diamètre à un entonnoir situé à l'extérieur de la cuve. Maintenu à l'aide d'une pince sur une plaque de translation à vis micrométrique, ce système permet de remplacer la solution d'intérêt sans avoir à relancer la régulation, en plus de pouvoir maintenir un niveau dans la cuve compatible avec la détection laser malgré l'évaporation, grâce à la pression hydrostatique. Un deuxième trou laisse passer l'injecteur par lequel les bulles sont créées.



(a) Surface au repos : le rayon laser est réfléchi dans la photodiode  
 (b) Une bulle est présente sur la surface : le rayon laser diverge et la photodiode ne reçoit pas de signal.

FIGURE 4.1 – Principe de chronobulle : dans une enceinte étanche régulée en humidité, un contenant cylindrique est rempli à ras bord à l'aide d'un entonnoir placé à l'extérieur, permettant de contrôler finement le niveau grâce à la pression hydrostatique. De l'air est injecté à l'aide d'une pompe pour créer des bulles dont la présence est détectée à l'aide d'un laser dont le rayon diverge, interrompant ainsi le signal émis par la photodiode lorsque la surface est au repos.

De part et d'autre de la cuve, intégré au promontoire, deux systèmes mécaniques permettent de fixer un laser visible ( $\lambda_{\text{laser}}=650$  nm, puissance 5 mW) et une photodiode précédée d'une lentille convexe servant à focaliser le signal lumineux. On peut également déplacer ces deux systèmes à l'aide de vis micrométriques, pour faciliter l'alignement. On réalise cette opération lorsque l'interface est au repos. La photodiode reçoit alors un signal lumineux qu'elle convertit en signal électrique. Les deux éléments sont branchés sur un montage électronique placé en dehors de l'enceinte. Ce montage comporte les éléments qui assurent la détection et l'injection des bulles et il est relié à un ordinateur, sur lequel un programme écrit en python (la librairie Serial est utilisée pour la communication avec le montage électronique) permet de contrôler les expériences. Le chronomètre utilisé est le chronomètre interne de l'ordinateur qui balaie, à une fréquence suffisamment élevée pour ne pas être limitante la réponse de la photodiode. On peut contrôler, en particulier, le temps d'attente entre deux injections de bulles et le temps d'injection de chaque bulle (qui détermine leur taille).

Une fois mis en place, le montage peut donc fonctionner tout seul. Certains écueils demeurent difficilement évitables (explicités dans la section 4.1.2.1) et un contrôle rigoureux de la mesure est facilité par l'imagerie des expériences. Une caméra monochrome (Marlin) est placée de façon à obtenir des images de profil des bulles étudiées, à l'aide d'une source lumineuse circulaire plane située à l'arrière de la cuve par rapport à la caméra. Cela permet, en outre, une mesure du rayon de courbure du film, qui est un paramètre essentiel du système.

Notons enfin que la pièce dans laquelle se déroulent les expériences est régulée en température à 22°C.

#### 4.1.1.2 Zoom sur l'injection

L'injection est assurée par une pompe à aquarium (Tetra 200) et une série d'électrovannes qui réorientent l'air envoyé par la pompe soit dans le laboratoire soit dans l'injecteur. Ce dernier est constitué d'un tube en teflon de diamètre intérieur de 325  $\mu\text{m}$ . Il est introduit et scellé à l'aide de colle et de scotch de teflon dans un capillaire en verre qui sert de guide depuis la base de la cuve jusqu'à moins d'un mm sous la surface. La sortie de l'injecteur est biseautée à l'aide d'un ciseau, ce qui a permis d'améliorer la reproductibilité de la qualité de l'injection.

De nombreux tests ont été effectués pour assurer un injecteur stable, en particulier pour éviter son immersion. Celui finalement utilisé s'est révélé être le plus stable. Dans un premier temps, le montage a été utilisé pour étudier des systèmes pour lesquels on ne faisait pas varier la taille des bulles. Pour éviter l'immersion de l'injecteur, l'électrovanne qui relie la pompe et l'injecteur avait deux positions : une position ouverte pour laquelle tout l'air reçu est introduit dans l'injecteur et génère ainsi une bulle et une position *partiellement* fermée une fois que la bulle a été injectée, de façon à maintenir une certaine pression en sortie d'injecteur, ce qui limite le risque d'immersion.

Pour cette configuration (similaire eu égard à cette propriété de l'injecteur à ce qui est présenté à la section 6.1), l'injecteur était situé à au moins 1 cm de l'interface, de façon que la bulle se détache au moment de l'injection. Dans notre cas, la sortie de l'injecteur est très proche de la surface de façon à pouvoir générer de grosses bulles, ce qui implique qu'il peut être en contact avec l'intérieur de la bulle une fois celle-ci injectée. La "pression résiduelle" liée à la fermeture partielle de l'électrovanne a pour conséquence de poursuivre l'inflation de la bulle. Ce problème a été résolu à l'aide d'une deuxième électrovanne en aval de la première, ouverte pendant l'injection, fermée pendant que la bulle est sur l'interface, puis à nouveau ouverte lorsque la bulle a éclaté. Cette configuration s'est montrée suffisamment robuste pour effectuer des expériences reproductibles.

### 4.1.2 Mesure du temps de vie et de la taille des bulles

#### 4.1.2.1 Évaporation et bulles filles : quelques écueils sur la mesure du temps de vie par le laser

Il y a essentiellement deux phénomènes qui peuvent causer une perte d'alignement du laser et de la photodiode, et qui peuvent donc biaiser la mesure du temps de vie qu'on peut obtenir ainsi. Dans la mesure où nos expériences peuvent être longues (les plus grosses bulles vivent en moyenne plus de 15 minutes en humidité saturée), il est préférable de s'abstraire de ces artefacts. Le premier phénomène est l'évaporation qui fait varier le niveau dans la cuve de mesure. Pour limiter l'évaporation aussi bien que la

pollution, l'entonnoir situé à l'extérieur de l'enceinte est systématiquement couvert. Ce premier écueil ne pose de problème que pour les expériences loin de la saturation, qui sont plus rapides, et nous sommes en général à côté pour pouvoir relever le niveau *via* la vis micrométrique qui contrôle la position verticale de l'entonnoir.

Le deuxième phénomène est celui des bulles filles [19]. Des photos extraites de cette publication [19] sont visibles sur la figure 4.2a et b. L'explication de ce phénomène se fait en deux étapes. (i) Lors de la rétractation du film qui suit la nucléation d'un trou, si les effets inertiels dominent l'écoulement, un tore d'air se forme. (ii) Ce tore d'air étant instable vis-à-vis de petites perturbations, il tend à réduire son énergie de surface en formant de petites bulles. La condition pour que ce phénomène soit observé porte sur le nombre de Reynolds :  $Re = \frac{\rho R U}{\eta}$  où  $U = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h}}$  est la vitesse de rétractation du film (voir section 2.2.3.1). Dans notre cas, on a  $h_{\text{rupture}} \approx 100$  nm et  $R \approx 1$  cm le rayon de la bulle, d'où  $Re = \mathcal{O}(10^5)$ , la condition est donc vérifiée.<sup>1</sup>

Dans notre montage, ces bulles filles apparaissent et elles tendent à être plus stables que les bulles étudiées, ce qui a déjà été observé [121] pour des bulles allant jusqu'à 1 mm de taille caractéristique. En conséquence, elles tendent à s'accumuler et l'expérience a montré qu'elles peuvent empêcher le laser de se réaligner avec la diode, bloquant ainsi le dispositif pour des durées prolongées. Une pipette à proximité de la cuve, manipulée depuis l'extérieur avec les gants, nous permet de retirer ces bulles lorsque cela s'avère nécessaire. Notons enfin qu'aucune variation du temps de vie moyen des bulles avant ou après retrait de bulles filles n'a été mesuré.

#### 4.1.2.2 Traitement d'image

Une mesure alternative du temps de vie est donc élaborée, à l'aide des images que l'on enregistre en général à une fréquence de 3,75 images par secondes (souvent abrégé en fps pour frames per second). Une routine écrite à l'aide de la librairie scikit-image a été écrite à cet effet. Elle permet pour chaque image de mesurer s'il y a ou non présence de bulle. Pour ce faire, le fond enregistré en l'absence de bulle est soustrait à chaque image et la moyenne de la valeur des pixels sur une petite zone de l'image où l'on s'attend à ce que les bulles apparaissent est calculée. Au-delà d'un seuil prédéterminé, il y a présence de bulle. Une fois une bulle détectée, la routine tourne jusqu'à trouver une image où elle ne détecte plus de bulle.

Elle effectue alors une mesure de la taille de la calotte sphérique (sur une image antérieure où la bulle en question est encore visible). Un filtre global de type isodata est appliqué à l'image, suivi d'une transformée de Sobel, qui fait ressortir les contours de la calotte. L'image est alors binarisée et la fonction `binary_fill_holes` permet d'éliminer des artéfacts. Finalement, une transformée de Hough permet d'ajuster le meilleur cercle possible au contour qu'on a fait ressortir dans notre image, ce qui nous donne une mesure

---

1. Une autre condition sur le nombre capillaire cette fois, détermine si un deuxième tore d'air se forme, conduisant à la formation d'un plus grand nombre de bulles filles. Dans notre cas, on a  $Ca = \frac{\eta U}{\gamma} \approx 0,6 < 1$ . Cela indique, d'une part, qu'un seul tore d'air est piégé et, d'autre part, que le film peut se déstabiliser en filaments eux-mêmes déstabilisés en gouttelettes. Ce que montrent les auteurs, c'est que, outre ces déstabilisations successives qui donnent naissance à des aérosols issus du film, une bulle peut aussi, par la création de bulles filles, qui potentiellement, feront elles aussi naître des bulles filles, être à l'origine d'une cascade de bulles filles. Or, à chaque nouvelle bulle correspond une rupture finale qui conduit à la production d'aérosols qui font l'intérêt de l'étude des bulles. Puisque le nombre capillaire dépend de la vitesse de Taylor-Culick qui dépend elle-même de l'épaisseur, on voit ici que cette production d'aérosols dépend du temps de vie *via* la valeur de  $h_{\text{rupture}}$

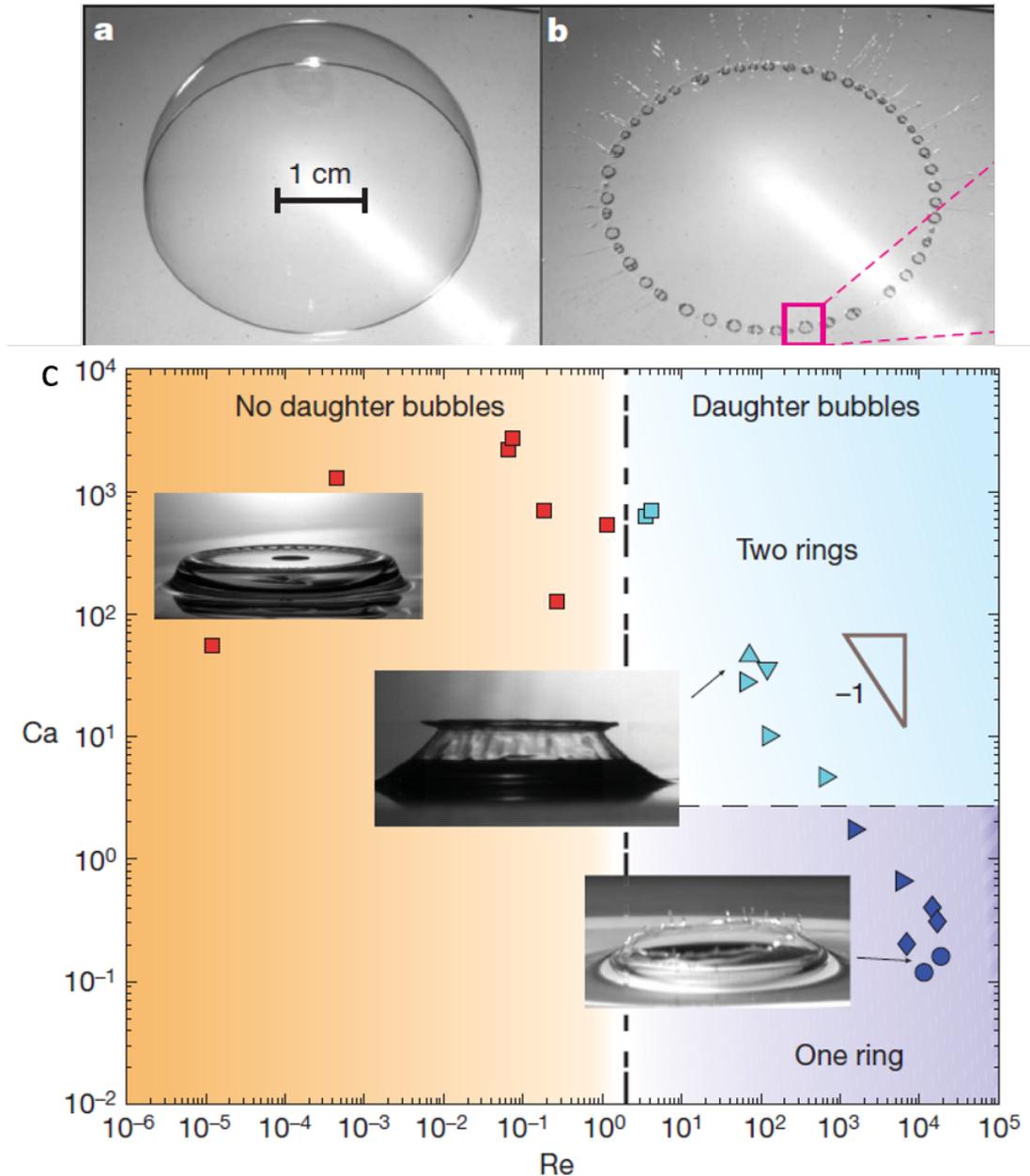


FIGURE 4.2 – Figures extraites de Bird *et. al* [19]. (a) Bulle savonneuse au repos. (b) Mise en évidence expérimentale de la formation de bulles, sous produits de l'éclatement de la bulle originelle, appelées bulles filles (c) Diagramme de phase empirique. Lors de l'éclatement d'une bulle de surface, on peut soit n'avoir aucune bulle fille (symboles rouges), soit un anneau unique de bulles filles (cyan), soit encore deux anneaux (bleus). Les carrés correspondent à des bulles formées à l'aide d'huiles silicones pures, les triangles à des mélanges eau-glycérol-SDS et les cercles et losanges à des eaux prélevées en rivière, stabilisées par des impuretés indigènes.

de la taille de la calotte. La figure 4.3a montre une image typique de bulle utilisée pour mesurer la taille de la calotte et le résultat de cette mesure.

A chaque nouvelle détection de bulle, la durée depuis la dernière inflation d'une bulle sur le montage peut être estimée *via* le traitement d'image. Cette durée est également mesurée par le laser. La routine vérifie donc systématiquement la synchronisation entre

les deux, ce qui constitue une garantie que la mesure est correcte. De cette façon, des défauts sur la régularité de la fréquence d'acquisition des images ont pu être mis au jour et les métadonnées des images sont donc incluses (grâce au logiciel *exiftool* que l'on peut exécuter *via* python) dans l'analyse pour le cas où une correction est nécessaire. La mesure du temps de vie est donnée à  $\pm 1$  image au début et à la fin de la vie de la bulle, soit une incertitude  $u = \sqrt{2 * \frac{1}{3.75}^2} \approx 0,4$  s.

La figure 4.3b donne l'évolution typique d'une expérience. L'humidité, paramètre de contrôle, est régulée autour de la valeur de consigne de 50% avec des variations d'amplitude de  $\pm 1\%$  autour de cette valeur. Le rayon mesuré des bulles est très reproductible au cours d'une expérience, pour un temps d'injection donné. Le graphique du milieu correspond en effet à une taille moyenne de bulle de 1.25 cm pour un écart-type de  $40 \mu\text{m}$ . Enfin, le troisième graphique montre l'évolution du temps de vie des bulles mesuré au cours de l'expérience. Il est important de s'assurer que le système n'évolue en moyenne pas de façon significative car l'inverse signe une modification non désirée du système (pollution, adsorption sur l'interface, ...) qui remet la reproductibilité de l'expérience en cause.

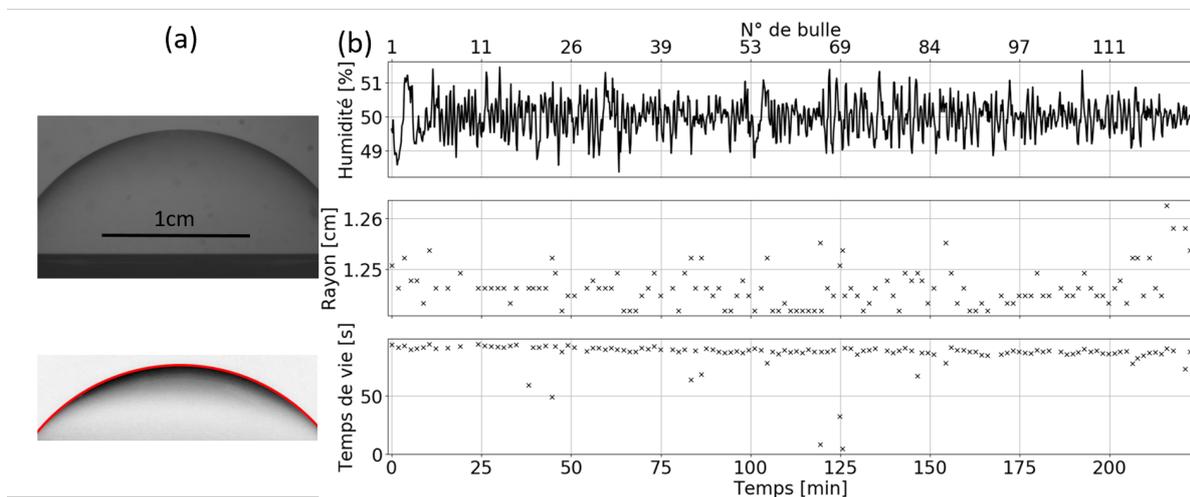


FIGURE 4.3 – (a) La photo du haut représente une bulle à l'interface. La photo du bas représente la même bulle pour laquelle le fond a été retiré, sans filtre, rognée sur la partie où apparaît la portion de cercle qui délimite la calotte et le cercle calculé qui optimise l'ajustement à la calotte apparaît en rouge. (b) Exemple de données brutes au cours d'une expérience. En haut, évolution de l'humidité autour de la valeur de la consigne  $RH=50\%$ . Au milieu, rayon de la calotte mesuré pour chaque bulle au cours de l'expérience. En bas, temps de vie de chaque bulle mesuré au cours de l'expérience.

### 4.1.3 Contrôle de l'évaporation

#### 4.1.3.1 La régulation d'humidité en mode professionnel

Un régulateur d'humidité est également utilisé dans cette expérience. Il fonctionne sur le même principe mais pas avec les mêmes matériaux que celui décrit dans la section 3.1.3. Le crédit pour ce montage revient à l'équipe *ElInstru* du Laboratoire de Physique des Solides. On utilise l'air comprimé du laboratoire avec une pression de 1 bar à l'aide d'un détendeur que l'on branche sur le régulateur. Un filtre (Norgren, filtration  $40 \mu\text{m}$ ) est ajouté à cet endroit pour éviter toute contamination. Deux régulateurs de débit très précis

sont utilisés (Bronkhorst MASS-STREAM<sup>TM</sup> Série D-6300 Débitmètres) pour contrôler le flux sortant. Deux sorties, l'une passant dans une bouteille d'eau et l'autre dans un sel dessiccant permettent la régulation. La sortie des tuyaux dans la boîte est orientée de façon à ce que le flux entrant soit orienté le moins possible vers la cuve de mesure. Un capteur d'humidité (SHT25) est placé dans l'enceinte et est branché au régulateur. Un système opérationnel de type Mbed, comportant un microcontrôleur, pilote la régulation à l'aide de la mesure de l'humidité et d'un modèle de type PID. Le système est connecté à l'ordinateur, où une interface de type LabVIEW (voir figure 4.4) permet de contrôler la consigne, de visionner l'évolution de l'humidité en temps réel, de faire varier le débit et de changer les constantes de régulations du PID. En outre, la valeur de l'humidité est enregistrée au cours du temps.

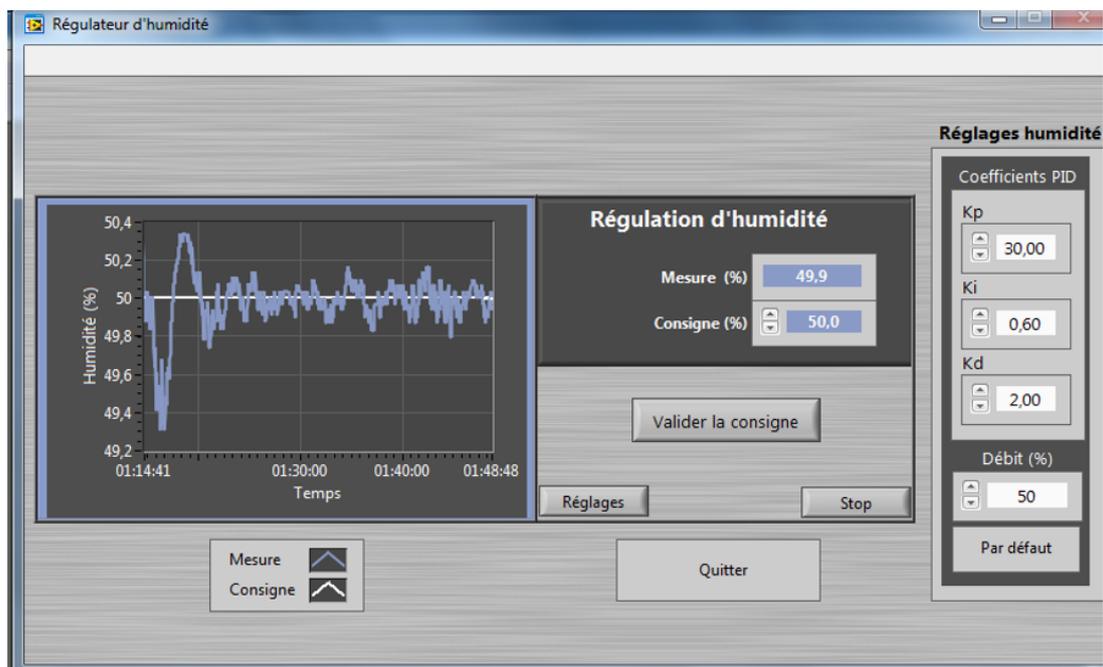


FIGURE 4.4 – Capture d'écran de l'interface LabVIEW avec le régulateur d'humidité

La précision sur la régulation d'humidité, dans la gamme de température où nous nous en sommes servis, est de  $\pm 1,8\%$  pour  $RH < 90\%$ ,  $\pm 2\%$  pour  $90\% < RH < 95\%$  et  $\pm 2,5\%$  pour  $RH > 95\%$ . La régulation elle-même oscille typiquement avec une amplitude de 1%. On a donc une erreur typique d'environ 3% sur la mesure de  $RH$  pour toutes les expériences menées loin de la saturation ( $RH \leq 50\%$ ). Pour les expériences menées proches de la saturation, nous disposons d'un maximum de surface évaporantes (essentiellement du papier d'essuyage humidifié) dans l'enceinte et nous attendons jusqu'à ce que la valeur relevée par le capteur sature, en général au-dessus de 90%. La présence de condensation dans l'enceinte et de surfaces humides, plus quelques mesures ponctuelles menées avec un autre capteur (TESTO 652 Probe), nous garantissent des valeurs supérieures à 95%.

#### 4.1.3.2 Contrôle du flux d'air

Le premier résultat expérimental marquant que j'ai obtenu sur chronobulle était contre-intuitif. Pour l'illustration et le cas échéant pour rassurer un doctorant qui serait déprimé par des premiers résultats d'expériences inexplicables, voir la figure 4.5. Pour des solutions de saccharose à 20% de concentration en masse, le temps de vie mesuré est

significativement plus élevé lorsque l'humidité est basse. À ce moment-là, la boîte dans laquelle la cuve était enfermée était de forme cubique avec des dimensions d'environ 20 cm de côté. Ce résultat s'est avéré être faux. En effet, si l'on abaisse l'humidité dans la boîte autour de 20% et qu'on lance la mesure, on trouve des temps de vie comparables à ceux qui sont affichés sur cette figure. Si l'on coupe ensuite le régulateur, l'humidité reste faible dans un premier temps, mais le temps de vie des bulles est immédiatement réduit de façon drastique sur les 10 bulles qui suivent. En relançant la régulation après ces dix bulles, les temps de vie mesurés redeviennent plus importants. Il semble donc que sous certaines conditions le flux d'air augmente la durée de vie de la bulle, ce qui pourrait être étudié systématiquement lors de travaux ultérieurs.

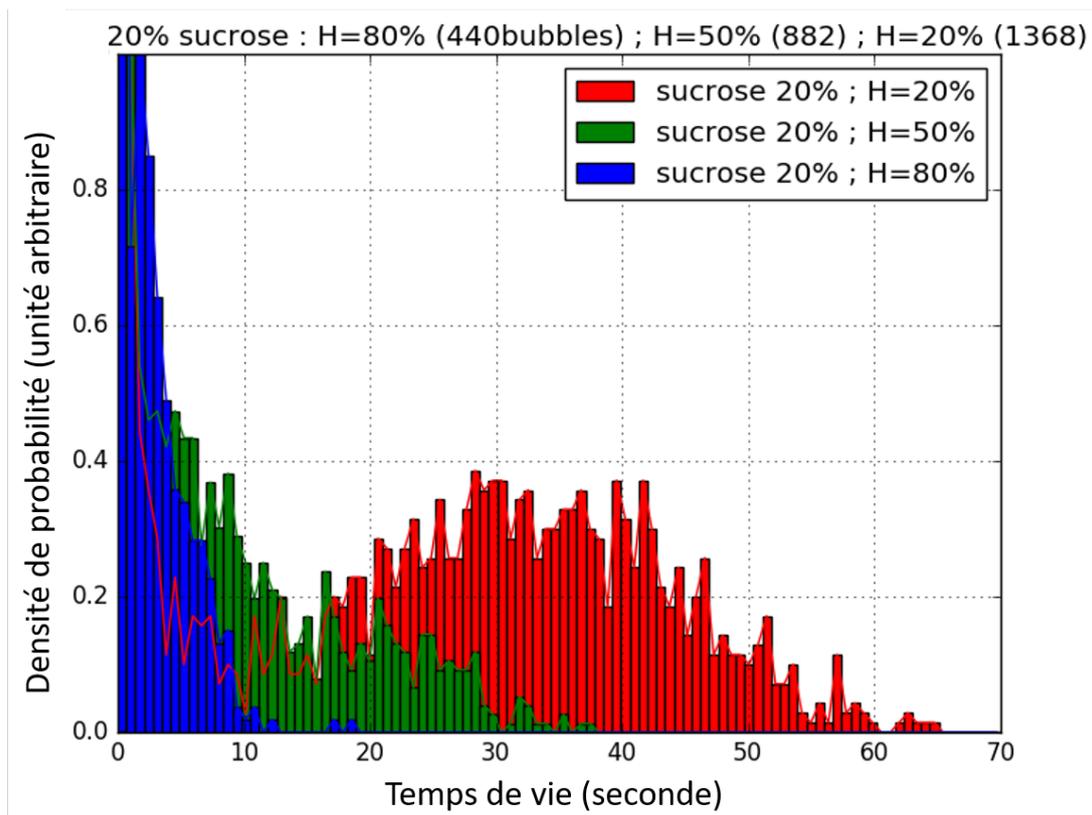


FIGURE 4.5 – Distributions des temps de vie mesurées pour des solutions de sucrose à 20% en masse pour différentes humidités. L'enceinte de mesure étant alors trop petite, le flux d'air nécessaire à la régulation de l'humidité peut avoir un impact plus important que l'humidité ambiante en elle-même.

Pour cette raison, l'enceinte utilisée dans les résultats présentés dans ce chapitre est plus grande. Grâce à l'interface LabVIEW du régulateur d'humidité, il a été possible de vérifier que la valeur du débit d'air dans la boîte ne changeait pas sensiblement les résultats obtenus.

#### 4.1.4 Remarque importante sur la physicochimie

Plus de détails concernant le tensioactif utilisé (cmc, etc...), le  $C_{14}TAB$ , noté ici *TTAB* sont donnés à la fin de la section 3.1.1.

Comme l'ont fait remarqué Poulain *et. al* [43], il est crucial de s'assurer de la stabilité du système étudié dans le temps. Les premières expériences réalisées l'ont été avec du

TTAB commercial (Sigma Aldrich), utilisé en l'état, à 0,5 cmc. Cependant, comme illustré sur la figure 4.6, les expériences sont inexploitable en l'état, parce que le temps de vie des bulles varie au cours de l'expérience, ce qui est la signature d'un système qui vieillit. On voit que la taille mesurée des bulles n'explique pas ce phénomène. Pour comprendre cela, nous avons effectué des mesures de tensions de surface qui révèlent une lente dégradation de l'état de la surface depuis la valeur attendue pour cette concentration de TTAB au début de la mesure, vers des valeurs beaucoup plus basses au bout d'environ une heure, comme illustré sur la figure 4.7 (le principe de la mesure de la tension de surface est décrit brièvement en annexe A). C'est la signature de la présence d'impuretés [110,111].

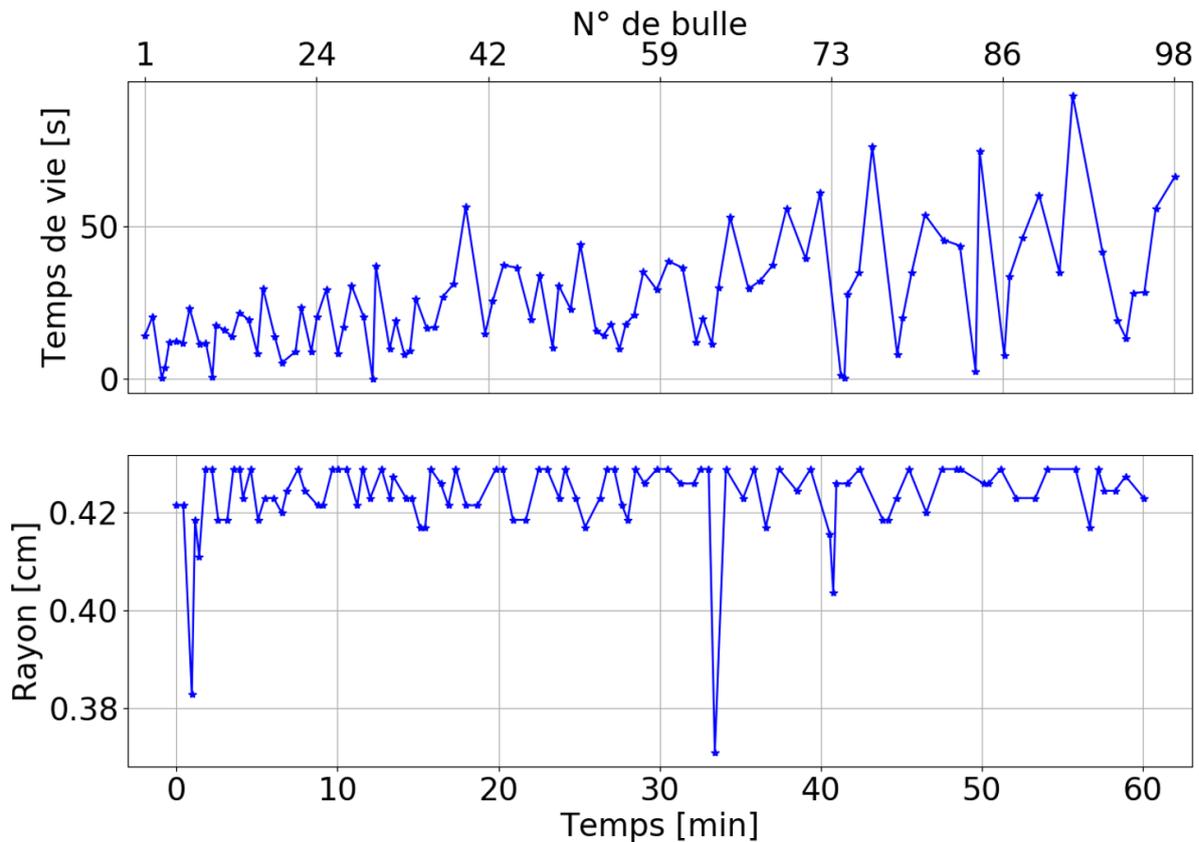


FIGURE 4.6 – (Haut) Temps de vie des bulles mesuré au cours d'une expérience avec du TTAB à 0,5 cmc non recristallisé, pour un environnement proche de la saturation en humidité. (Bas) Taille des bulles correspondantes. Ce paramètre ne peut pas expliquer la variation progressive du temps de vie constatée sur le premier graphique.

Comme indiqué dans un travail de Stubenrauch et Khristov [122], l'explication se trouve dans la méthode de synthèse de ces molécules, qui font intervenir un alcool à longue chaîne, aussi parfois qualifié de "gras", du fait de cette chaîne qui rend le composé d'autant moins soluble dans l'eau que la chaîne aliphatique est longue. On retrouve des traces de ces composés insolubles dans le produit commercial, en l'occurrence des traces de tétradécanol dans le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB). Leur présence en solution et leur nature amphiphile les amènent naturellement à la surface, où ils vont agir comme cotensioactif altérant ainsi les propriétés d'une interface. Ce processus est bien connu en particulier pour le dodécanol qui est utilisé pour des expériences modèles [123].

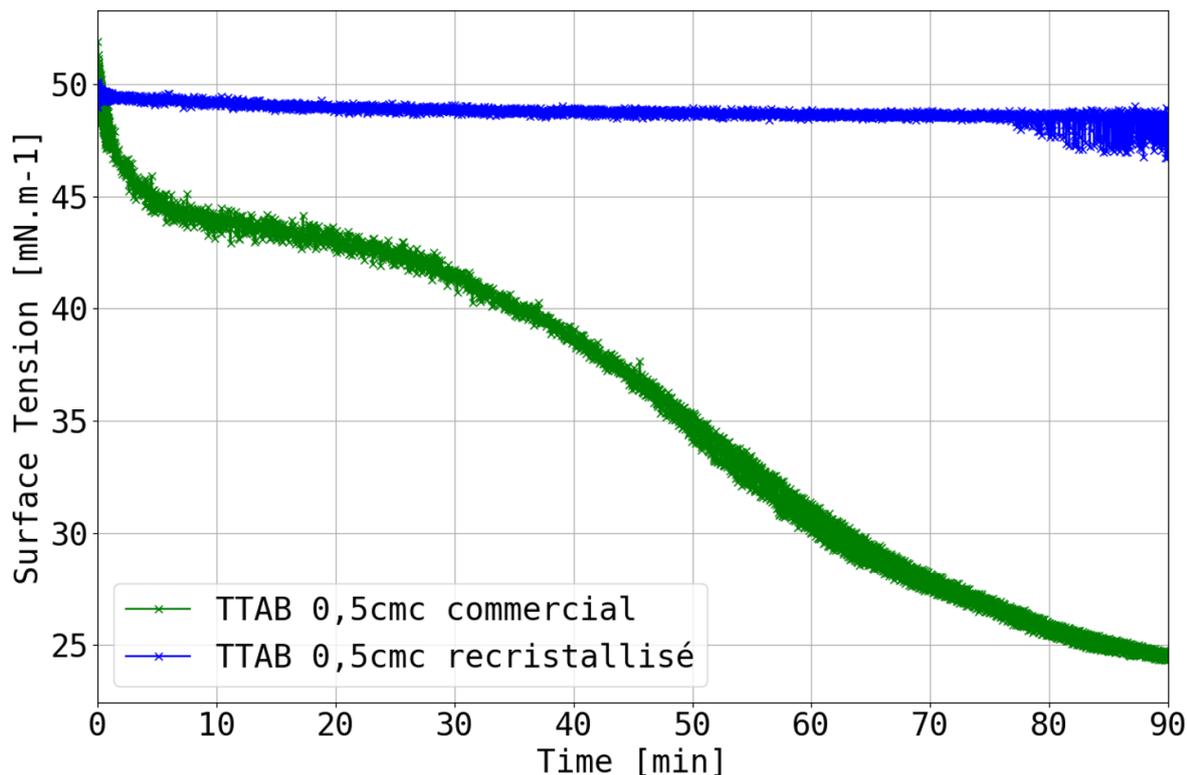


FIGURE 4.7 – Tension de surface mesurée au Tracker (voir annexe A pour plus de détail) pour des solutions de TTAB à 0,5 cmc recristallisé (symboles bleus) ou non (symboles verts).

**Recristallisation du TTAB** Pour pallier à ce problème, il faut purifier le produit, ce pourquoi nous utilisons une méthode de recristallisation. Cette méthode est sommairement résumée dans l'article précité [122], nous remercions cependant l'auteur de nous avoir fait parvenir, en moins d'une demi-journée, par message personnel *via* sa collaboratrice Nathalie Preisig, un protocole un peu plus détaillé que nous restituons ici.

Pour 5 g de TTAB commercial, mettre un agitateur magnétique puis verser le produit dans un ballon. Ajouter  $\sim 32$  mL d'acétone. Utiliser des solvants de meilleure qualité que les solvants techniques permet une meilleure purification et des pertes moindres. Mettre dans un bain-marie sous agitation en ayant au préalable fixé une colonne de refroidissement au-dessus du ballon. Chauffer jusqu'à  $60^\circ\text{C}$ . À ce stade l'acétone bout mais le TTAB n'est pas dissous. Ajouter de l'éthanol goutte après goutte en attendant entre chaque goutte jusqu'à ce que tout le TTAB soit dissous. Il faut ensuite retirer l'agitateur magnétique et couper le chauffage, tout en maintenant le ballon dans le bain-marie en agitation. La recristallisation doit en effet être la plus lente possible, de façon à ce que les impuretés restent dissoutes en solution (si la cinétique est trop rapide, les impuretés peuvent être encapsulées dans les cristaux). Une fois revenu à température ambiante, récupérer les cristaux par filtration sur une membrane grossière (Fisherbrand 1142-5218 par exemple) à l'aide d'un büchner et d'une pompe à vide. On peut éventuellement asperger les cristaux avec un peu d'acétone pour éliminer au maximum les restes de solvants utilisés, de façon à éliminer les impuretés. On réalise cette procédure trois fois.

Après la troisième recristallisation, on place les cristaux dans une boîte de pétri. On peut le faire au-dessus d'une feuille d'aluminium, inerte par excellence, pour récupérer les éventuelles pertes lors des transferts de cristaux. On place ensuite cette boîte de pétri dans

une cloche à vide pour sécher les cristaux (j'ai en général laissé sécher toute une nuit pour être sûr, il est vraisemblable qu'une ou deux heures suffisent mais c'est un test que je n'ai pas souhaité réaliser). Sur la figure 4.7, la courbe pour du TTAB après recristallisation est une validation de cette méthode de purification.

Nous avons montré dans cette section qu'une prudence extrême sur tous les paramètres expérimentaux est de rigueur pour obtenir des résultats non biaisés. On peut dire maintenant que tout ce qui n'a pas tué cette expérience l'a rendue plus forte et nous sommes désormais prêts à discuter de résultats pour lesquels nous avons un niveau de confiance suffisant.

### 4.1.5 Mesure de l'épaisseur du film à l'apex

La mesure de l'épaisseur du film a été effectuée avec la même méthode que celle présentée dans la section 3.1.2. S'agissant cette fois de faire la mesure sur des bulles, on peut ajouter quelques remarques. D'abord, la même enceinte que celle utilisée dans les mesures de tirage de film a été utilisée. La cuve est la même que celle de chronobulle. La régulation d'humidité est assurée avec le système "Do It Yourself", présenté en section 3.1.3. Pour les mesures à haute humidité, outre de nombreuses surfaces humides disposées partout dans l'enceinte, nous avons utilisé un humidificateur commercial à vapeur froide (Bionaire). La fibre optique est disposée verticalement au-dessus de la cuve qui est elle-même disposée sur une platine de translation plane à deux directions. Un élévateur permet en outre de changer la position verticale, ce qui s'avère nécessaire quand on fait varier la taille des bulles, le film devant se trouver au niveau de la focale pour obtenir des mesures correctes. La position est réglée grâce à un gant, de façon à perturber la régulation d'humidité le moins possible. Il n'a pas été nécessaire de fournir un système pour maintenir les bulles en place, sans doute grâce au biseau de l'injecteur qui s'en charge. L'injection est réalisée avec un pousse seringue, à un débit de  $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . La taille de la calotte pour un volume d'air donné a été mesurée à l'aide d'une caméra. Pour définir précisément le temps initial, nous commençons par lancer l'acquisition des spectres et de façon simultanée nous démarrons un chronomètre. Ensuite, nous activons le pousse-seringue qui assure l'inflation de la bulle. Au moment où l'action du pousse seringue se termine, ce qui est repérable au bruit qu'il fait lorsqu'il est actif, on arrête le chronomètre. Le temps initial est défini comme le temps affiché par le chronomètre.

L'analyse des spectres a ici été réalisée à l'aide d'une procédure semi-automatique par l'intermédiaire d'une routine Python, écrite par François Boulogne. La bibliothèque s'appelle oospectro et est consultable sur github<sup>2</sup>. Le but est de détecter automatiquement à partir des spectres bruts la position des minima et des maxima. On remarque ensuite que la fonction 3.1, est  $\alpha \frac{1}{\lambda}$  périodique, avec  $\alpha = 4\pi hn$ . On peut donc, à partir de la position des minima et maxima procéder à une régression linéaire de façon à obtenir la pente  $\alpha$  qui optimise l'ajustement aux données et inférer  $h$  à partir de  $\alpha$ . Une astuce supplémentaire, qui a permis de rendre la procédure plus robuste, consiste à utiliser la méthode dite 'RANSAC', pour RANdom SAMple Consensus, à partir des pics mesurés, pour éliminer les éventuels faux pics, difficilement évitables car les algorithmes de détection automatiques des pics produisent inévitablement des artéfacts. Un exemple d'analyse est donné sur la figure 4.8. Le pic situé le plus à droite sur le graphe de gauche ne correspond pas au modèle et est plutôt lié à un effet de bord. Il correspond au point étiqueté 'Outlier data' sur le graphique de gauche, c'est-à-dire qu'il a été identifié par la méthode RANSAC comme

2. <https://github.com/sciunto-org/oospectro>

sortant du modèle, ce qui permet de le sortir automatiquement de la régression linéaire et d'éviter ainsi un biais. La méthode a été validée par comparaison avec des mesures indépendantes faites par Lorène Champougny sur Nanocalc. Bien que cette méthode permette de gagner un temps considérable par rapport à l'analyse systématique des spectres avec le logiciel Nanocalc, il est nécessaire de vérifier chaque spectre manuellement pour s'assurer du bon déroulé de l'analyse, notamment pour les faibles épaisseurs où le nombre de pics est réduit (où les pics qui devraient être identifiés comme outliers peuvent être identifiés comme les inliers et produire des épaisseurs non réalistes).

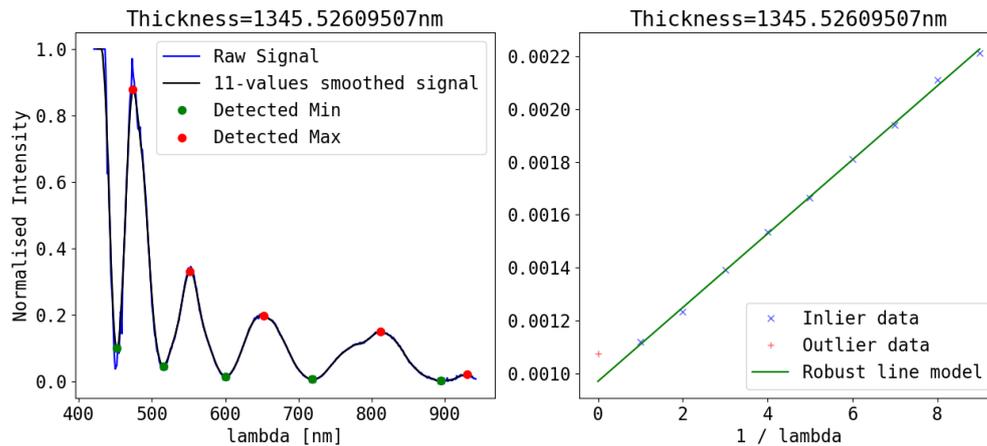


FIGURE 4.8 – Gauche : Spectre brut de l'intensité du signal réfléchi en fonction de la longueur d'onde. Droite : ajustement des minima et maxima détectés sur le signal brut à partir duquel la valeur optimale de  $h$  est inférée.

Enfin, pour se convaincre de la validité de la méthode de mesure en général, on représente les données d'épaisseurs pour trois tailles différentes à RH=50% sur la figure 4.9. Pour chaque taille, trois bulles différentes, représentées avec des symboles différents, ont été mesurées puis analysées avec oospectro. On voit bien que les données sont reproductibles.

## 4.2 Résultats et discussion

### 4.2.1 Résultats des mesures de temps de vie

La figure 4.10 synthétise les résultats obtenus pour toutes les tailles et niveaux d'humidité testés sur les bulles de TTAB à 0,5 cmc. Le nombre de points sur cette courbe est de 661 pour les bulles à RH=20%, 1615 à RH=50% et 894 à RH=100%. On constate que le temps de vie des bulles pour un taux d'humidité fixé augmente de façon monotone avec la taille des bulles. Par ailleurs, pour une taille de bulle fixée, le temps de vie augmente également avec l'humidité, d'une façon apparemment non linéaire puisqu'on a *grosso modo* un facteur deux entre RH=20% et RH=50%, tandis qu'on a plutôt un facteur 10 entre RH=50% et RH=100%. Le graphique affiché dans l'insert de cette figure met en lumière cette non-linéarité : il représente le temps de vie de bulles de rayon  $R=1.3$  cm fixé, alors que l'humidité monte progressivement dans l'enceinte. On constate en outre avec ces résultats que les temps de vie semblent plus dispersés à haute humidité qu'à basse humidité. Ce résultat pourrait être le fait de l'humidité qui est d'autant moins précisément contrôlée

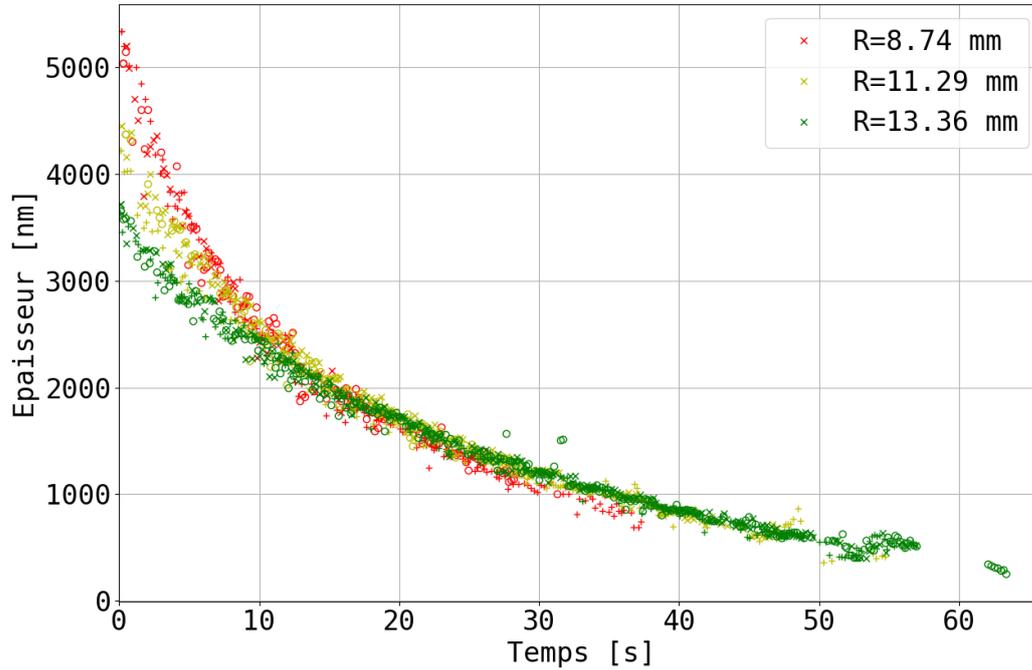


FIGURE 4.9 – Exemple de mesures d’épaisseur du film à l’apex d’une bulle pour trois tailles de bulle à RH=50%. Pour chaque taille, trois bulles différentes ont été analysées et représentées par des marqueurs différents sur cette figure, de façon à montrer la bonne reproductibilité des mesures.

que sa valeur nominale est élevée et ce alors même que le temps de vie des bulles y est lui aussi d’autant plus sensible.

Ce résultat constitue une réussite expérimentale en soit puisqu’il constitue à notre connaissance la première mesure systématique et statistique du temps de vie des bulles en fonction de leur taille et de l’humidité.

### 4.2.2 Drainage des bulles

Pour comprendre ces résultats, nous avons effectué des mesures de l’épaisseur du film à l’apex de la bulle en l’absence d’évaporation. Dans un premier temps, il est nécessaire pour l’analyse de comprendre la dynamique de drainage de la bulle. Pour cela, des mesures sont effectuées à RH=100%. Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure 4.11 en échelle log-log. Les courbes semblent toutes tendre vers un comportement linéaire, signature d’une loi algébrique, c’est à dire d’une dépendance en loi de puissance de l’épaisseur avec le temps. On a donc ajusté ces résultats avec une loi de puissance (au delà de  $t=10s$ , de façon à s’affranchir de l’influence de la condition initiale sur l’épaisseur), c’est à dire de la forme  $f(t) = h_0 t^n$ , avec l’épaisseur initiale  $h_0$  et l’exposant  $n$  comme paramètres ajustables. L’évolution de  $n$  avec  $R$  le rayon de courbure des bulles est représentée sur l’insert de la figure.

Ce résultat constitue une preuve supplémentaire [18, 20, 28, 43] de la validité du modèle de Lhuissier&Villermaux introduit dans la section 2.2.3.1, pour les bulles les plus petites, qui prédit  $h \propto t^{-2/3}$ . Il apparaît cependant qu’un écart est rapidement mesuré vis-à-

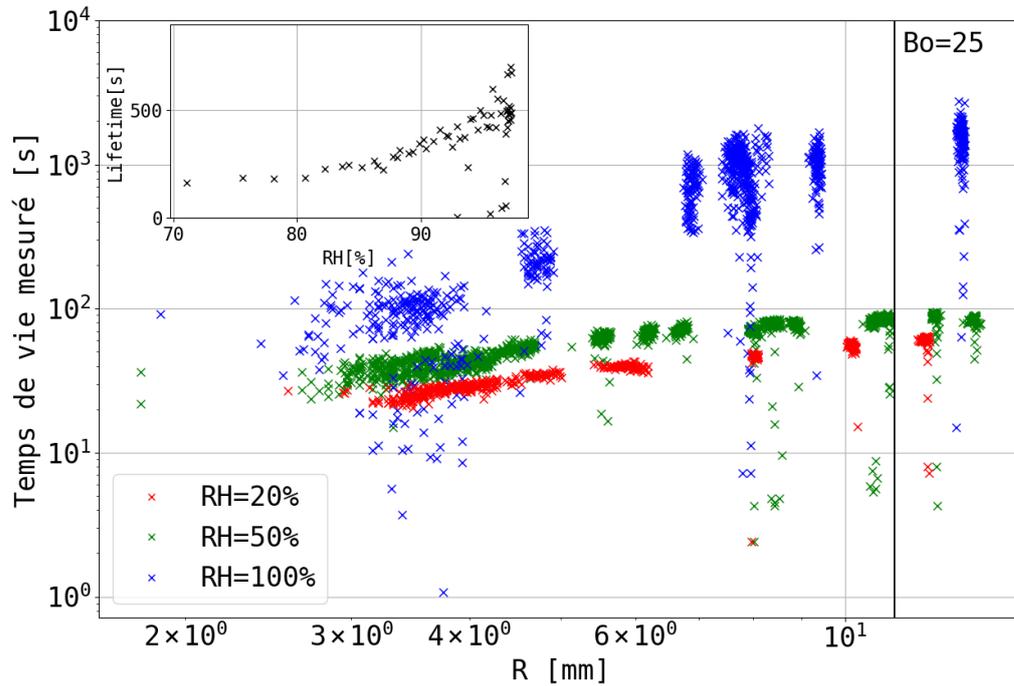


FIGURE 4.10 – Temps de vie des bulles de TTAB à 0,5 cmc en fonction de leur taille pour trois valeurs de l’humidité relative. L’insert représente le temps de vie mesuré pour des bulles dont la calotte a un rayon fixé de 1.3 cm, en fonction de l’humidité.

vis de cette loi alors que la borne supérieure du domaine de validité est estimée par les auteurs [18] à  $\frac{R}{l_c} = 5$  avec  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  soit, en termes du nombre de Bond tel qu’il est défini dans la section 2.1.3.1,  $Bo = \frac{R^2}{l_c^2} = 25$ . De plus, on s’attend à ce qu’un drainage gouverné par la gravité résulte en une dépendance de l’épaisseur proportionnelle à l’inverse de la racine du temps soit  $n = -\frac{1}{2}$  [75].

C’est bien vers cette valeur que semblent tendre nos données à mesure que la taille augmente. On peut d’ailleurs se dire que la figure 11b de l’article de Poulain, Villermaux et Bourouiba [28] est une indication supplémentaire de ce que la gravité intervient pour des bulles plus petites que  $Bo < 25$ . Pour modéliser le comportement observé, nous retenons les hypothèses faites par Lhuissier&Villermaux sur le pincement, à savoir que l’écoulement global de la calotte est limité par cette zone où non seulement l’épaisseur est moindre mais en plus l’interface est rigide, d’où une dissipation visqueuse localisée dans cette zone. De surcroît, nous ajoutons dans l’équation de Stokes en loi d’échelle proposée par les auteurs (équation 2.18) l’effet de la gravité :

$$\eta \frac{V}{h_p^2} \sim \frac{2\gamma}{Rl} + \rho g. \quad (4.1)$$

$h_p$  et  $l$  sont les dimensions du pincement (section 2.1.3.2). Le raccord des courbures, équation 2.19, aboutit à  $l \sim \sqrt{Rh}$  et avec  $h_p \sim h$ , on trouve pour  $V$ , qui donne l’échelle de la vitesse du fluide à travers le pincement :

$$V \sim \frac{\gamma h^{3/2}}{\eta R^{3/2}} + \frac{\rho g h^2}{\eta}. \quad (4.2)$$

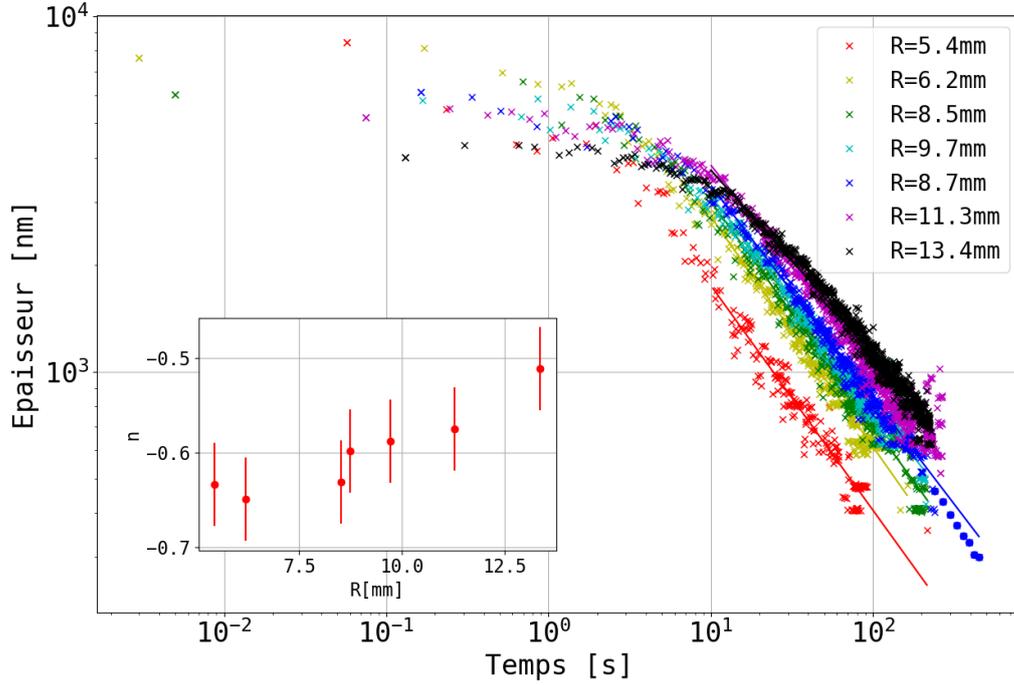


FIGURE 4.11 – Évolution de l'épaisseur du film à l'apex des bulles en fonction du temps, dans une atmosphère proche de la saturation en vapeur d'eau. Les cercles bleus correspondent à des points obtenus sur le logiciel Nanocalc tandis que tous les autres points sont obtenus grâce à la procédure décrite dans la section 4.1.5. Les lignes représentent les ajustements optimaux aux données par une loi de puissance. Les exposants correspondants sont représentés dans l'insert en fonction de la taille des bulles.

Une remarque est qu'à partir de cette équation pour  $V$  on peut construire un nombre de Bond modifié basé non plus sur l'analyse de la forme de la bulle mais sur celle du drainage, nombre pour lequel le terme lié à la succion capillaire égalise le drainage gravitaire, soit :

$$Bo_{\text{drainage}} = \frac{\rho g R^{3/2} h^{1/2}}{\gamma}. \quad (4.3)$$

Nous utilisons la conservation de la masse (équation 2.21) pour fermer le problème et évaluer  $h(t)$ . Dans cette équation, le facteur géométrique qui intervient, le rapport entre le périmètre  $P$  en haut du ménisque qui détermine la longueur à travers laquelle l'écoulement est limité et la surface  $S$  de la calotte est estimé dans la limite des grands rayons. On prend ainsi  $\frac{P}{S} = \frac{1}{R}$  (voir équation 2.5). Nous avons ainsi à disposition un modèle prédictif pour  $h$  avec l'équation :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{h}{R}V, \quad (4.4)$$

que l'on peut intégrer numériquement. En utilisant pour  $h_0$  la première mesure de  $h$  sur la série temporelle, nous effectuons cette intégration *via* la fonction `odeint` de python, sans paramètre ajustable. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12, où l'on n'a gardé que trois bulles de tailles différentes par souci de lisibilité. On voit que le modèle plus complet incluant la gravité fournit une représentation des données d'autant meilleure que la bulle est plus grande. À noter que cette description permet aussi de comprendre qualitativement

le comportement de  $h$  aux premiers instants. Le comportement de cette loi tend bien vers une constante lorsque le temps tend vers zéro, comme le montre le résultat complet de l'intégration pour les petites bulles, données par l'équation 2.23. On remarque aussi que la valeur nominale de  $h_0$  dépend de la taille de la bulle, ce qui a également été rapporté dans le travail de Champougny *et al.* [63] dans des conditions similaires. Cette dépendance se comprend dans le sens où le débit d'injection étant constant, une bulle plus grosse sera complètement créée à un stage plus avancé du processus de drainage. L'épaisseur initiale est donc de façon générale d'autant plus faible que la bulle est grosse. Pour la suite, étant donné les échelles de temps rapides pour les premiers instants du drainage ( $V \propto h^3$  pour la contribution gravitaire et  $V \propto h^{5/2}$  pour la contribution capillaire), on prendra une épaisseur initiale de  $10 \mu\text{m}$ .

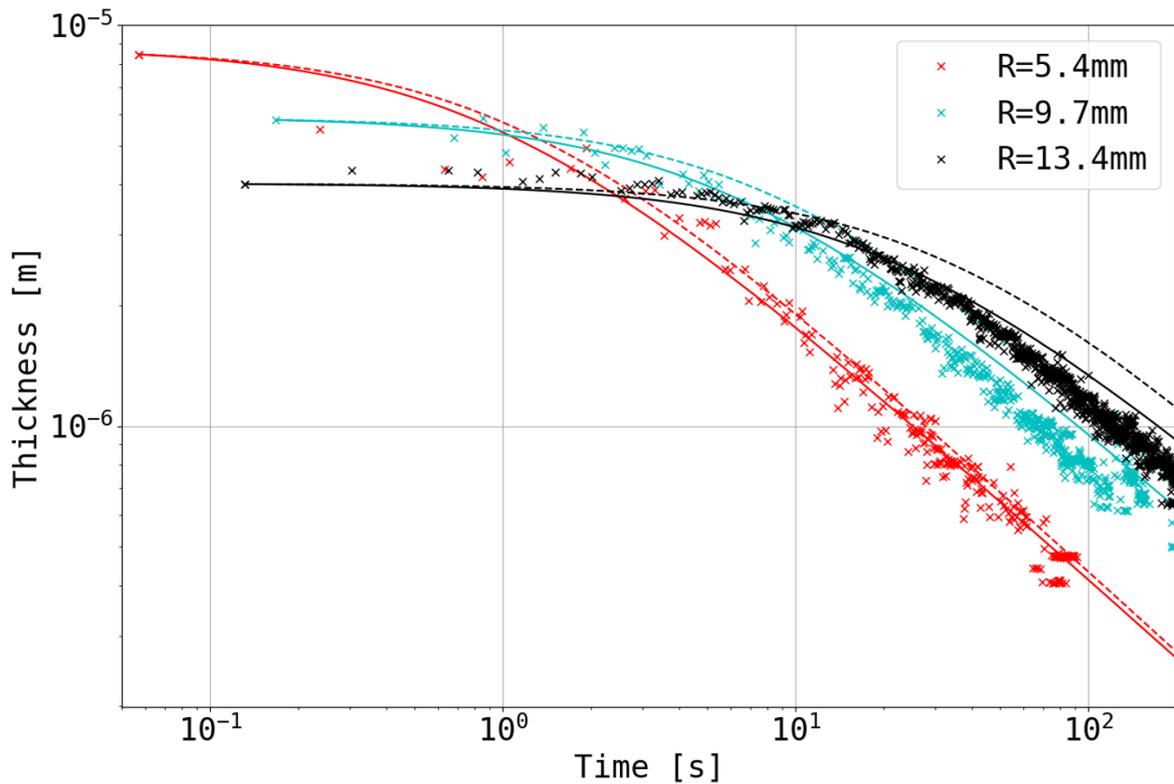


FIGURE 4.12 – Mêmes données que la figure 4.11 pour trois tailles de bulles. Les lignes en traits discontinus représentent le modèle de Lhuissier&Villermaux [18] dans la limite des grandes bulles, soit  $\frac{P}{S} = \frac{1}{R}$ , et les lignes en traits continus correspondent à notre modèle qui prend en plus la gravité en compte.

### 4.2.3 Prise en compte de l'évaporation

Maintenant que nous disposons d'une représentation satisfaisante de l'écoulement à travers le pincement, nous pouvons considérer le problème de l'évaporation. Celle-ci intervient dans la conservation de la masse, qui s'écrit désormais :

$$\rho S \frac{dh}{dt} + \rho P h V + S J \sim 0, \quad (4.5)$$

où  $J$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] est le flux d'évaporation en masse qu'il nous faut évaluer.

La figure 2.11b nous montre que pour toute surface dont la taille caractéristique dépasse  $R^*=2$  mm, pour des valeurs de RH inférieures à 60%, des effets de convections entrent en jeu car le nombre de Grashof (défini par l'équation 2.37) devient supérieur à 1. Dans notre situation, nous avons une bulle centimétrique déposée sur une surface circulaire de rayon  $r_{\text{bain}} = 2$  cm. Un calcul du nombre de Grashof construit sur cette dimension spatiale pour RH=50% donne 1528. Nous conjecturons que l'évaporation convective du bain domine le processus d'évaporation dans son ensemble car c'est ce processus qui détermine le champ de concentration de la vapeur d'eau dans l'air. Comme ce champ structure le flux, on se place donc dans le cas limite où la bulle n'a pas d'influence sur le flux. Cette hypothèse nous permet d'adopter les résultats de Dollet&Boulogne présentés dans la section 2.3.2.

Pour ce faire, considérons dans un premier temps la zone du bord. Cette dernière a pour ordre de grandeur  $R^*$  soit moins de 2 mm. Cette zone n'est donc jamais en interaction avec la bulle. La zone centrale a une extension d'ordre  $L \sim r_{\text{bain}} Gr^{-3/5}$  avec  $Gr$  le nombre de Grashof soit environ 200  $\mu\text{m}$  à RH=50%. Cela représente environ 0,06% de la surface de la calotte. Nous adoptons donc la loi d'échelle 2.44 de la zone intermédiaire pour estimer le flux d'évaporation depuis la calotte vers l'atmosphère. En outre nous ajoutons le fait que le flux est évalué à l'approche du centre du bain, c'est à dire que la coordonnée radiale  $r$  est considérée proche de zéro. En tenant compte de ces remarques et de la situation présente, nous adoptons ainsi la loi d'échelle 2.44 :

$$J_{\text{conv}} \sim \rho_{\text{air}} Gr^{1/5} \frac{D_{\text{v,eau}} M_{\text{eau}} P_{\text{v,sat}}}{r_{\text{bain}} M_{\text{air}} P_0} (1 - RH). \quad (4.6)$$

A noter que l'activité chimique de la solution de TTAB à 0,5 cmc est implicitement considérée égale à celle de l'eau, ce qui a déjà été montré pour une concentration de 4 cmc (voir la figure 3.9 et les commentaires dans la section 3.2.1) et que l'on réutilise ici. En définitive, le système tel qu'il est approximé dans notre analyse est représenté sur la figure 4.13, à droite. Une meilleure représentation du système nécessiterait de prendre toute la géométrie en compte, en particulier la présence de la bulle. En effet, l'épaisseur  $\delta$  (équation 2.42) de la couche limite varie d'environ 4 mm à 10 mm pour RH allant de 20% à 99% : elle est donc du même ordre de grandeur que la taille de la bulle. Dehaeck *et. al* [124] ont effectué des mesures d'évaporation convective pour des gouttes, mais ce système n'est pas représentatif de notre situation où la présence du bain ne peut être négligée.

Nous sommes désormais en mesure d'intégrer numériquement l'équation 4.5, sans paramètre ajustable. La figure 4.14 représente les données d'amincissement pour différentes tailles de bulles et deux valeurs de RH loin de la saturation. On voit que cette approche permet d'obtenir une représentation plus réaliste de l'amincissement qu'une approche basée exclusivement sur le drainage du liquide, particulièrement aux temps longs lorsque l'évaporation devient importante et ce pour toutes les tailles et humidités. Ceci est un élément de preuve supplémentaire pour affirmer l'importance de l'évaporation sur la dynamique de films suffisamment fins.

Enfin, comme nous le verrons à la section 4.2.4, la saturation en humidité n'est vraisemblablement pas totalement atteinte, même pour les mesures effectuées à haute humidité. Comme la propension à générer une plume convective dépend de la différence de densité entre la zone au voisinage de la surface, saturée en vapeur d'eau, et l'air loin de la surface, cette tendance s'amenuise à mesure que l'on monte en humidité dans l'enceinte. Si l'on fixe arbitrairement l'humidité réelle comme supérieure à 99% et inférieure à 100%, le Grashof

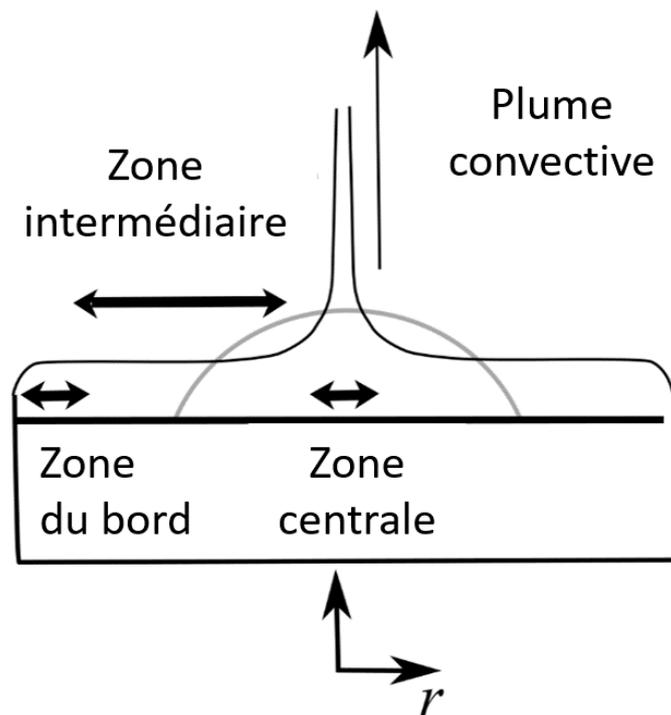


FIGURE 4.13 – Représentation schématique de la bulle à la surface du bain liquide. La plume représentée correspond qualitativement à la situation en l'absence de bulle. Les trois zones ne sont pas à l'échelle.

est d'ordre 10. La part du flux total d'évaporation due à la convection, en utilisant la loi empirique de Kelly-Zion (équation 2.41) *et. al* [95] n'est que d'environ un tiers. On peut alors supposer que la forme de la bulle doit rentrer en compte dans le flux qui prend alors la forme exprimée par l'équation purement diffusive 2.35.

#### 4.2.4 Prédiction du temps de vie des bulles

Pour prédire le temps de vie des bulles en fonction de leur taille et de l'humidité de l'enceinte, nous allons réitérer l'hypothèse faite sur le taux d'amincissement pour les tirages de film [125], présentée à la section 3.2.2 et nous l'affinerons en nous basant sur le travail de Poulain & Bourouiba [28]. Nous nous basons sur les constats suivants. (i) Les deux moteurs de l'écoulement du liquide dépendent de l'épaisseur du film et diminuent en intensité à mesure que  $h$  diminue. (ii) Les données expérimentales sont sans appel : le temps de vie des films est très sensible à l'humidité et donc à l'évaporation. Si l'on fait l'hypothèse que le temps de vie global est limité par l'amincissement du film et non par le temps de nucléation d'un trou, on peut donc conjecturer qu'il existe une épaisseur  $h_c$ , supérieure à l'épaisseur à laquelle se forme un trou, pour laquelle le flux d'évaporation domine l'amincissement global du film. Pour estimer le temps de vie de bulles lorsque l'humidité est élevée, nous pouvons à l'instar de Poulain & Bourouiba [28] intégrer numériquement l'équation 4.4 qui décrit l'amincissement en absence totale d'évaporation. Les temps de vie prédits de cette façon, si l'on postule une épaisseur de

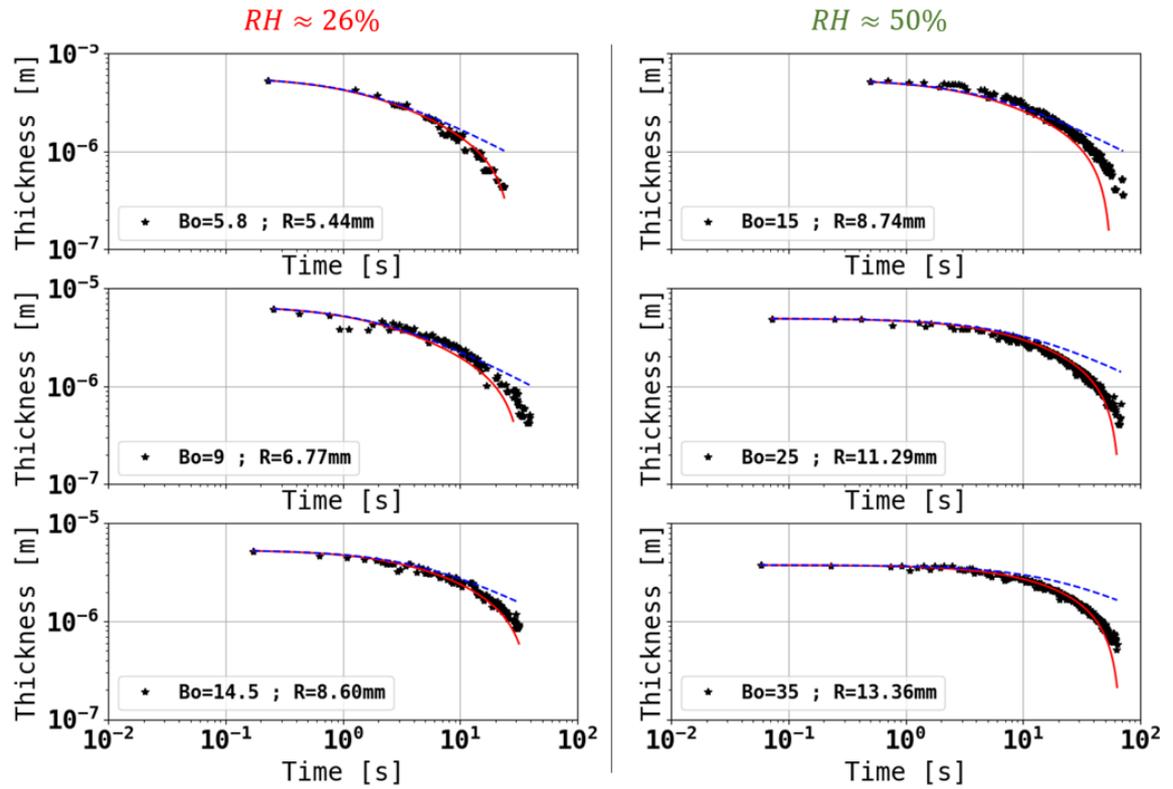


FIGURE 4.14 – Évolution de l'épaisseur du film à l'apex pour différentes tailles de bulle à  $RH \approx 26\%$  (colonne de gauche) et  $RH \approx 50\%$  (colonne de droite). Les lignes discontinues en bleu représentent un modèle d'amincissement sans évaporation (équation 4.4 et les lignes continues en rouge le modèle avec évaporation convective (équations 4.5 et 4.6)

rupture de l'ordre de 10 nm, ont des ordres de grandeur allant de  $10^4$  à  $10^5$  secondes selon la taille de la bulle. Ceci montre que l'évaporation n'est pas complètement nulle même dans nos expériences à "100% d'humidité". Elle n'en demeure pas moins très faible, puisque par exemple les courbes d'amincissement ne permettent pas de mettre en évidence le décrochement à la loi de puissance auquel on s'attend lorsque l'évaporation devient importante. Nous choisissons donc arbitrairement une valeur de  $RH=99\%$  pour modéliser ces systèmes. Commençons par évaluer l'hypothèse faite au chapitre 3 sur les films plans, à savoir que lorsque le film atteint  $h_c$ , il rompt. Cette hypothèse, qu'on appelle hypothèse "Champougny" pour Champougny *et al.* [109], s'écrit :

$$\tau_{\text{film, champougny}} = t(h_0 \rightarrow h_c) = t(h_c) \quad (4.7)$$

Nous réalisons le calcul numériquement à l'aide d'un schéma explicite de type Euler. Le pas de temps est de 0,01 s et nous faisons l'hypothèse que le film rompt dès qu'il atteint une épaisseur de 10 nm. Les résultats sont inchangés pour une épaisseur de rupture de 100 nm. Ces deux épaisseurs sont du bon ordre de grandeur pour avoir une rupture induite par un mécanisme du type de celui de Vrij, présenté à la section 2.4. L'hypothèse sous-jacente ne porte donc pas tant sur la valeur de l'épaisseur à la rupture que sur l'idée que le processus stochastique de nucléation n'est pas limitant. Enfin l'épaisseur initiale du film est prise égale à  $10 \mu\text{m}$  pour toutes les bulles : doubler ou diviser par deux cette valeur a très peu d'incidence sur les résultats finaux. On a pris une épaisseur initiale de  $10 \mu\text{m}$ , plus importante que celles mesurées sur les figures 4.11 et 4.14 car le débit d'injection

des bulles est nettement plus important sur chronobulle que dans les cas des mesures d'amincissement.

Par ailleurs, en nous appuyant sur les résultats obtenus à la section précédente pour l'amincissement du film pour  $RH=20\%$  et  $RH=50\%$ , nous avons calculé  $J$  avec l'équation 4.6 (flux convectif) pour estimer le temps de vie de ces bulles. Conformément à l'évaluation du flux d'évaporation aux hautes humidités établi plus haut, nous utilisons un flux diffusif pour les bulles à  $RH=100\%$ .

Les résultats obtenus par le biais de ce modèle sont représentés sur la figure 4.15. Cette courbe représente les données brutes, issues de la figure 4.10, en fonction du modèle donné par l'équation 4.7. On voit que les ordres de grandeur et la loi d'échelle sont bons, mais nous avons une sous-estimation systématique du temps de vie. Négliger complètement ce qu'il se passe lorsque  $h < h_c$  est une hypothèse qui fonctionne bien en tant que loi d'échelle mais nous pouvons pousser ici l'analyse un peu plus loin car nous avons à notre disposition un modèle d'amincissement complet.

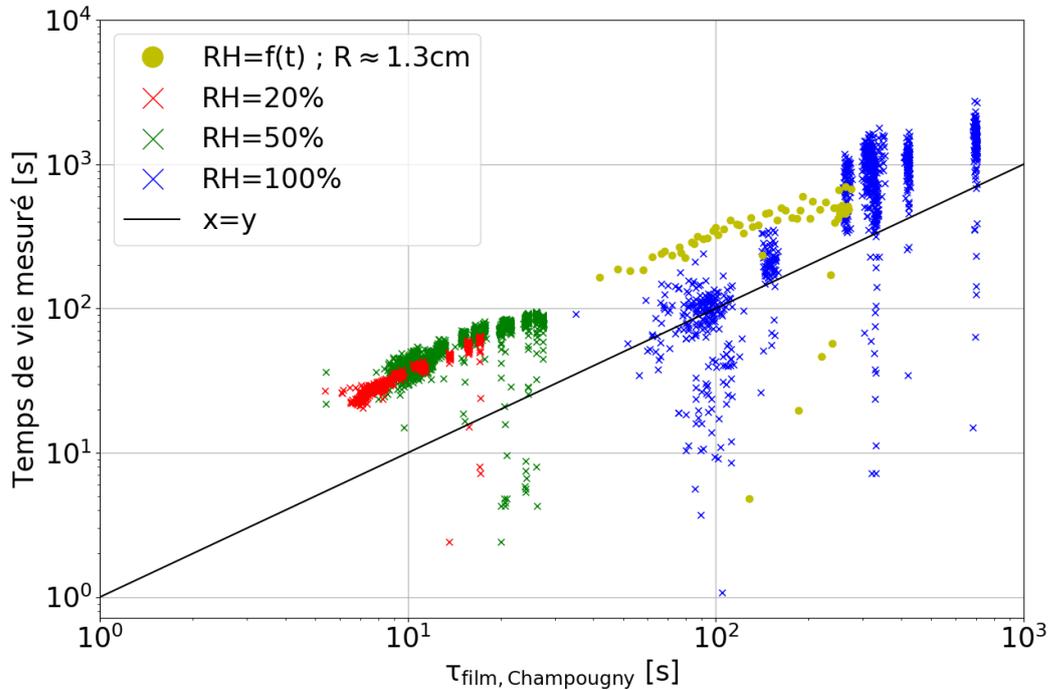


FIGURE 4.15 – Temps de vie des bulles mesuré en fonction de la prédiction correspondant à l'hypothèse du chapitre 3, c'est à dire où l'on considère que le film éclate dès que l'amincissement dû au drainage devient égal à l'amincissement dû à l'évaporation. Le flux d'évaporation pour tous les points sauf les bleus est considéré convectif. Pour les points bleus, proches de la saturation, le flux considéré est purement diffusif. Les ronds jaunes correspondent à l'expérience représentée dans l'insert de la figure 4.8. L'épaisseur initiale du film est prise constante et égale à  $h_0=10 \mu\text{m}$ .

En nous appuyant sur les travaux de Poulain *et al* [28] et sur la vitesse de drainage 4.2, nous pouvons résoudre numériquement l'équation 4.5. Cela revient à calculer :

$$\tau_{\text{film}} = t(h_0 \rightarrow 10\text{nm}) = t(h = 10\text{nm}) \quad (4.8)$$

L'intégration est réalisée avec la même procédure (pas de temps 0,01 s,  $h_0=10 \mu\text{m}$  et  $h_{\text{rupture}}=10 \text{ nm}$ ). Nous obtenons alors les résultats présentés sur la figure 4.16. Nous voyons que ce modèle plus complet nous donne de bons résultats tant en termes de valeurs quantitatives que de tendance. Les résultats du modèle tendent à sous-estimer le temps de vie de bulle, ce que nous comprenons comme la signature d'une surestimation du flux d'évaporation convectif, en ligne avec les résultats présentés sur l'amincissement de bulle en atmosphère non saturée.

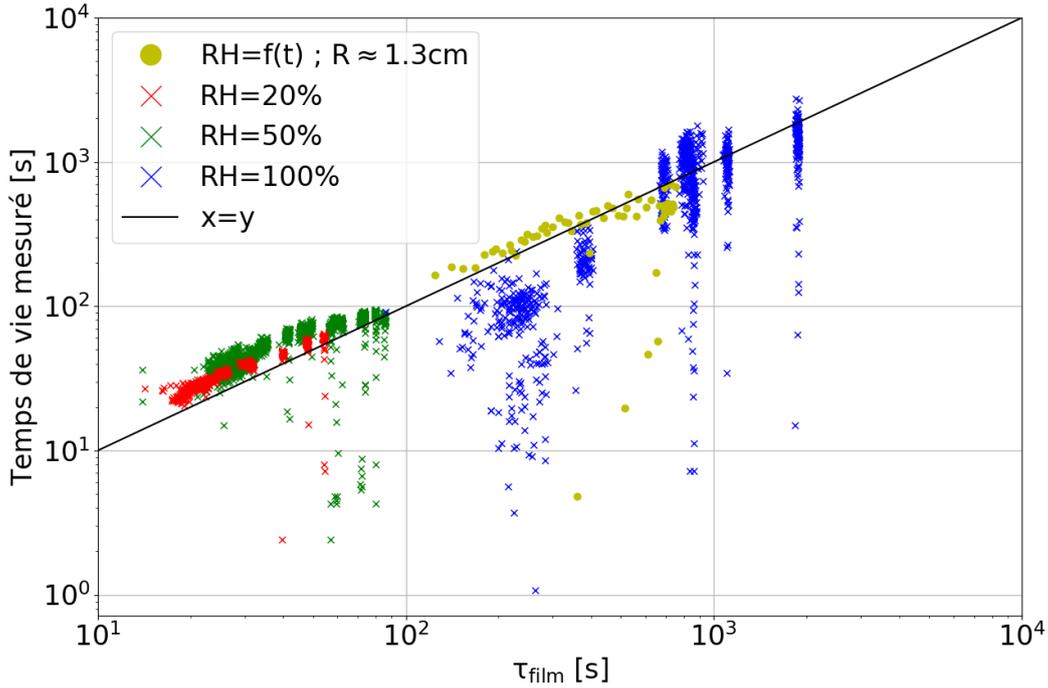


FIGURE 4.16 – Temps de vie des bulles mesuré en fonction de la prédiction 4.8. Le flux d'évaporation pour tous les points sauf les bleus est considéré convectif. Pour les points bleus, proches de la saturation, le flux considéré est purement diffusif. Les ronds jaunes correspondent à l'expérience représentée dans l'insert de la figure 4.8. L'épaisseur initiale du film est prise constante et égale à  $h_0=10 \mu\text{m}$ .

Pour illustrer le bien-fondé de notre approche pour le calcul du taux d'évaporation, nous pouvons estimer un temps de vie  $\tau_{\text{film}}(J_{\text{inverse}})$  en utilisant cette fois le flux d'évaporation diffusif pour les données loin de la saturation et convectif pour les données proches de  $RH=100\%$ . Les résultats sont représentés sur la figure 4.17. Les tendances sont nettement moins bien représentées pour les humidités non saturées. La seule loi d'échelle du modèle qui a changé lorsque l'on est passé d'un flux diffusif à un flux convectif réside dans le fait que le premier est indépendant de la taille des bulles tandis que le second ne l'est pas. On voit nettement sur cette figure que les tendances sont moins bien représentées en utilisant un flux diffusif que convectif. Ceci est la signature de ce que le flux d'évaporation est bien dominé par la convection du bain et non par la forme des bulles. À l'inverse, pour les expériences à haute humidité, le flux diffusif représente mieux les observations, ce qui suggère que la présence de la bulle compte, ce qui est en accord avec le fait que la valeur du nombre de Grashof chute (voir 2.3.2). Rappelons que pour ces hautes humidités, le temps de vie des bulles est très sensible à la valeur réelle de l'humidité, qui est d'autant

plus difficile à mesurer qu'elle est élevée, ce qui explique vraisemblablement une moins bonne correspondance du modèle et des données.

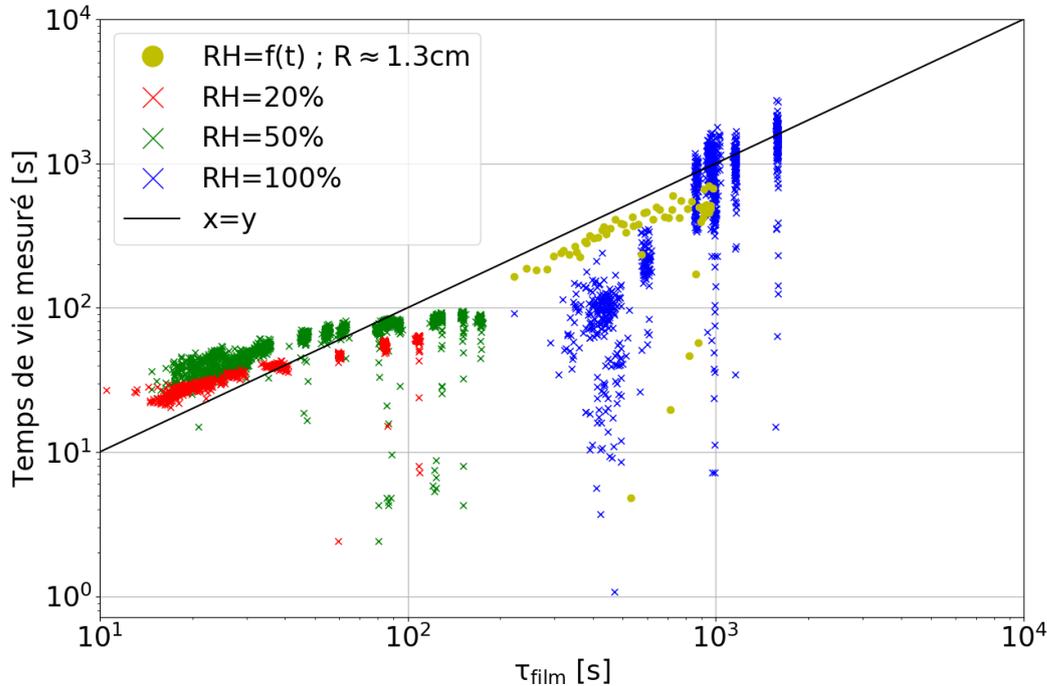


FIGURE 4.17 – Temps de vie des bulles mesuré en fonction de la prédiction 4.8. Les flux d'évaporation sont inversés à des fins d'illustration. Ainsi, tous les points sauf les bleus sont calculés avec un flux diffusif, tandis que les points bleus sont estimés avec un flux convectif. Les ronds jaunes correspondent à l'expérience représentée dans l'insert de la figure 4.8. L'épaisseur initiale du film est prise constante et égale à  $h_0=10 \mu\text{m}$ .

Pour estimer l'importance de la prise en compte de la gravité sur le temps de vie des bulles, nous calculons l'erreur relative, définie comme :

$$\text{Erreur Relative} = \frac{\tau_{\text{capillaire}} - \tau_{\text{film}}}{\tau_{\text{film}}}, \quad (4.9)$$

avec  $\tau_{\text{capillaire}}$ , le temps de vie du film en ne prenant que le drainage capillaire en compte. Ce temps peut être calculé analytiquement (voir chapitre 6 ou [28]). Nous vérifions que le schéma numérique donne les mêmes résultats, ce qui se vérifie effectivement lorsque la borne supérieure tend vers l'infini. Le résultat numérique est plus exact dans le cadre de nos hypothèses ( $h_0=10 \mu\text{m}$ ), aussi prenons nous cette valeur pour le calcul. La figure 4.18 représente les résultats obtenus en fonction de la taille des bulles. On voit que l'erreur commise en négligeant la gravité augmente avec la taille de la bulle, jusqu'à une valeur d'environ 15 % pour des rayons supérieurs à 1 cm.

En guise d'ouverture, nous pouvons maintenant représenter toutes les mesures, normalisées par le temps de vie calculé  $\tau_{\text{film}}$ , ce que nous faisons sur la figure 4.19. On voit que pour toutes les humidités, toutes les données sont distribuées autour d'une valeur de l'ordre de l'unité, ce qui montre que le modèle est correct. Sans surprise, certaines bulles éclatent pour des temps significativement plus courts, ce qui correspond aux accidents, c'est à dire aux bulles qui éclatent rapidement après leur création, c'est à dire avant

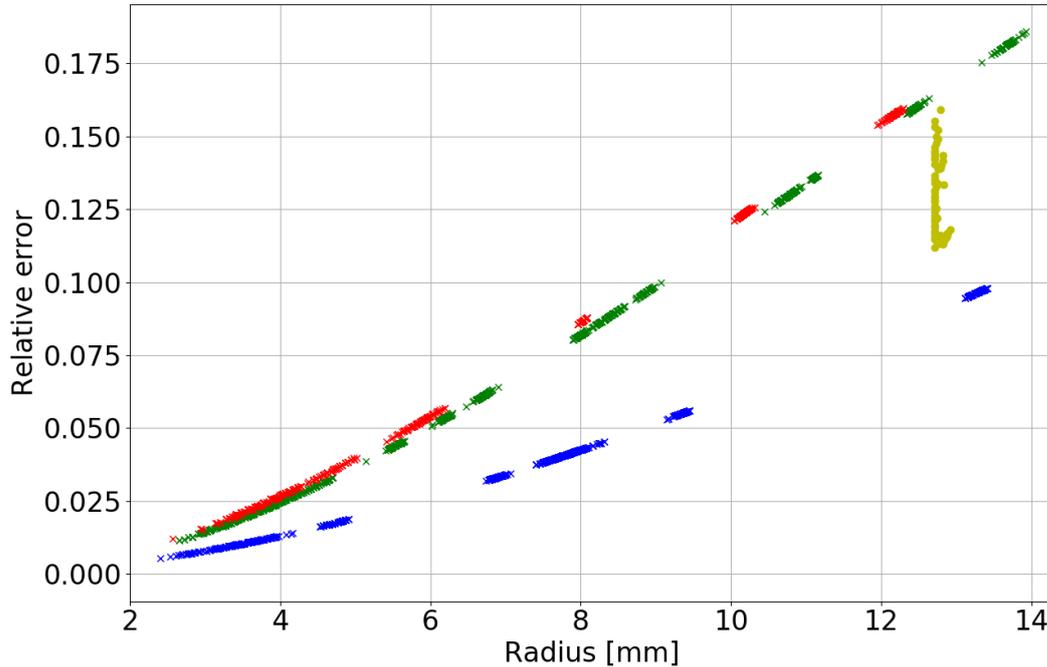


FIGURE 4.18 – Erreur relative sur la prédiction du temps de vie lorsque la gravité n’est pas prise en compte, en fonction de la taille des bulles, pour les différentes humidités.

d’atteindre leur temps de vie déterministe, donc maximum (à condition que le temps caractéristique de rupture puisse être négligé), que nous avons estimé ici. Les distributions à  $RH \approx 20\%$  et  $RH \approx 50\%$  sont resserrées autour de valeur légèrement supérieures à 1, ce que nous attribuons à notre flux d’évaporation convectif qui, s’il représente très bien les tendances, tend vraisemblablement à surestimer légèrement le flux d’évaporation. Par ailleurs, les données sont plus resserrées autour de leur valeur moyenne à 20% qu’à 50%. Ce résultat est une signature du lien entre la dynamique d’amincissement et le processus de rupture à physicochimie, *ie* pression de disjonction, donnée. Il va en particulier dans le sens de dire que plus l’amincissement est rapide, plus le temps de vie est déterministe. Par contraste, un temps de vie plus stochastique indique que le poids de la contribution du processus de rupture devient plus important pour des films qui s’amincissent plus lentement, ce qui donne en moyenne des temps de vie plus longs que le temps déterministe. Cette assertion peut être mise en perspective grâce aux retours que nous avons pu avoir d’expérimentateurs travaillant sur la balance à film. Cette technique (voir par exemple [126]) consiste à contrôler la pression capillaire dans le ménisque d’un film plan circulaire horizontal. Lorsque l’épaisseur dans le film ne varie pas, on obtient alors la somme des pressions qui équilibre cette pression capillaire, dont le terme d’intérêt : la pression de disjonction. Une connaissance empirique qu’il ressort de ces expériences est que la pression capillaire doit être variée *lentement* pour que le film ne rompe pas trop vite. La courbe à  $RH \approx 100\%$ , quoique plus difficile à interpréter du fait de la grande sensibilité à une valeur absolue de  $RH$  qui est moins bien contrôlée, semble valider cette idée que plus la dynamique d’amincissement est lente, plus la contribution stochastique à la stabilité du système devient importante.

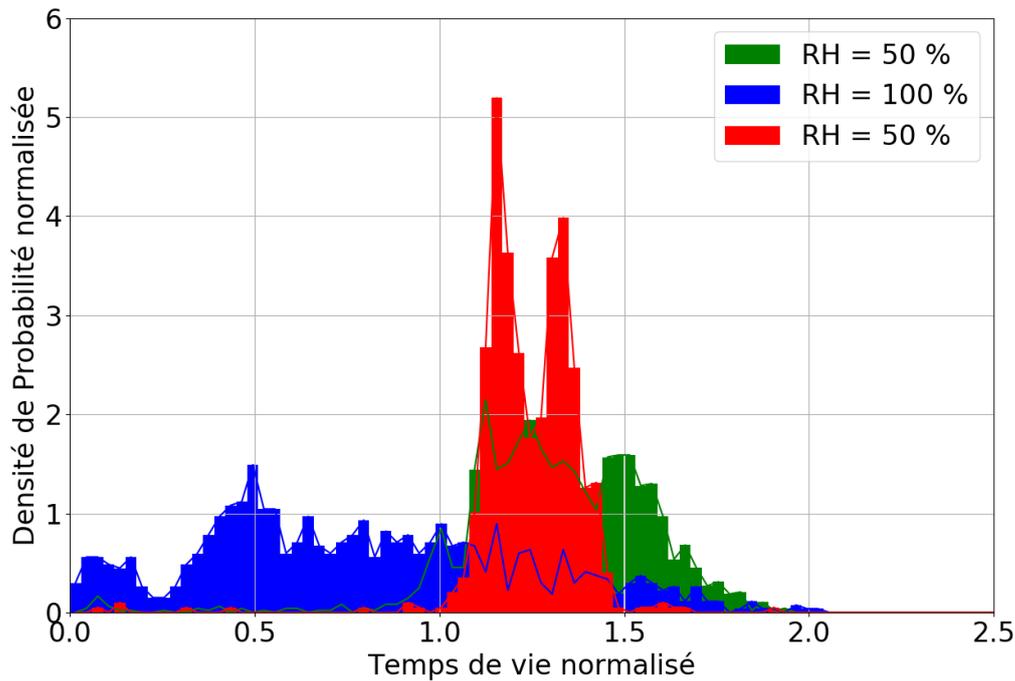


FIGURE 4.19 – Distributions des temps de vie mesurées, normalisées par  $\tau_{\text{film}}$  pour les trois humidités.

### 4.3 Conclusion

Ce travail décrit une méthode expérimentale qui permet de mesurer systématiquement le temps de vie des bulles en fonction de leur taille et de l'humidité ambiante. Il est d'abord une contribution expérimentale supplémentaire à l'importance cruciale de l'humidité sur la stabilité de films stabilisés par des tensioactifs en faibles concentrations. L'impact de la taille des bulles est également étudié systématiquement, en particulier pour des nombres de Bond allant de quelques unités à quelques dizaines. La nécessaire prise en compte de la gravité pour décrire tous ces systèmes est démontrée. En outre, nous montrons que la contribution du bain sur lequel repose la bulle sur l'établissement d'une plume convective domine le processus d'évaporation pour toutes les humidités inférieures à 90%. Ceci est établi dans nos conditions expérimentales pour lesquelles le bain est circulaire, de rayon 2 cm, pour des bulles de taille typique de 1 cm. On peut raisonnablement supposer que la convection doit également être prise en compte dans de nombreux systèmes où les bulles jouent un rôle, depuis un verre de champagne jusqu'aux océans. Un modèle de prédiction du temps de vie sans paramètre ajustable est également introduit et validé avec les données expérimentales. Il montre que pour ces systèmes, le temps de vie est gouverné par la dynamique d'amincissement.

**Synthèse du chapitre**

- \* Nous avons étudié l'impact de la taille et de l'humidité ambiante sur la stabilité de bulles centimétriques stabilisées par une faible concentration de tensioactifs, en faisant varier l'humidité ambiante.
- \* Le montage expérimental ainsi que les mesures rapportées sont originaux. Nous avons réalisé un grand nombre de mesures, permettant une fiabilité statistique importante.
- \* Les résultats indiquent que :
  - Pour toutes les humidités, le temps de vie augmente avec la taille des bulles.
  - Pour toutes les tailles de bulle, le temps de vie augmente d'un ordre de grandeur entre des humidités basses et proches de la saturation.
- \* Des mesures de l'épaisseur du film à l'apex des bulles sont également rapportées.
- \* Nous adaptons des modèles de drainage et d'évaporation existant dans la littérature, ce qui nous permet de décrire les résultats obtenus. Cette analyse nous permet d'affirmer que :
  - La pression capillaire est le moteur essentiel du drainage des bulles de quelques millimètres de rayon. L'épaisseur du film est proportionnelle à  $t^{-2/3}$  pour ces bulles, en accord avec la littérature.
  - Pour des bulles dont la taille est d'environ 1 cm ou plus, la gravité joue un rôle mesurable sur la dynamique de drainage.
  - Pour des humidités de l'ordre de 50 % ou moins l'évaporation ne dépend pas du rayon des bulles, ce que l'on peut comprendre avec une loi d'échelle qui intègre la contribution de la convection naturelle.



# Chapitre 5

## Étude expérimentale sur la régénération marginale en géométrie bulle

Dans cette partie, nous tentons de caractériser expérimentalement la contribution de la régénération marginale à l'amincissement d'une bulle. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Marina Pasquet. Par ailleurs, des discussions avec Isabelle Cantat tout au long du processus sont venues enrichir voire clarifier notre réflexion, qu'elle en soit remerciée ici. Dans ce chapitre, nous discutons l'observation d'une bulle de surface avant de présenter le modèle qui a motivé ce travail. Le montage et les méthodes expérimentales sont ensuite décrits, puis les résultats présentés et discutés.

### 5.1 Regarder une bulle qui draine...

On peut penser que c'est d'abord et avant toutes choses une observation prolongée et méticuleuse qui a permis à Mysels [44] d'avancer certains concepts pionniers dans la compréhension que nous avons encore aujourd'hui des films de savon. La série de photos 5.1 illustre le phénomène observable à l'œil nu d'une bulle suffisamment grande et stable déposée sur la surface horizontale d'un bain liquide.

Si l'on se place en conditions de saturation pour la vapeur d'eau ( $RH=100\%$ ) les seuls moteurs pour l'amincissement du film sont la gravité et/ou la capillarité. On voit que des franges d'interférences sont visibles sous cet éclairage en lumière blanche. Elles trahissent l'existence d'une variation d'épaisseur le long de la coordonnée curviligne qui longe la forme de la calotte. On peut d'ailleurs, moyennant un matériel plus onéreux et une procédure de calibration, obtenir des cartes d'épaisseur de la bulle au cours du temps [127]. Lorsque le temps s'écoule, on peut voir les franges descendre vers le pied de la bulle, signant ainsi l'amincissement du film.

Et puis il y a ces patches qui remontent le long de la bulle... Leur dynamique va concentrer notre attention dans ce chapitre. Ce sont les petites cellules, patches, panaches - on peut trouver différents noms dans la littérature - que l'on voit à la surface de la bulle. Ces patches sont formés au pied de la bulle, dans la zone de raccord entre le film et le ménisque. Ils remontent ensuite le long de la calotte. Ces portions de film sont d'épaisseur moindre que le reste du film à la même altitude, ce qui explique leur ascension.

Ça ne peut quand même pas être insignifiant! Il y a dans ce que l'on nomme le processus de régénération marginale une question de fond pour laquelle l'approche de

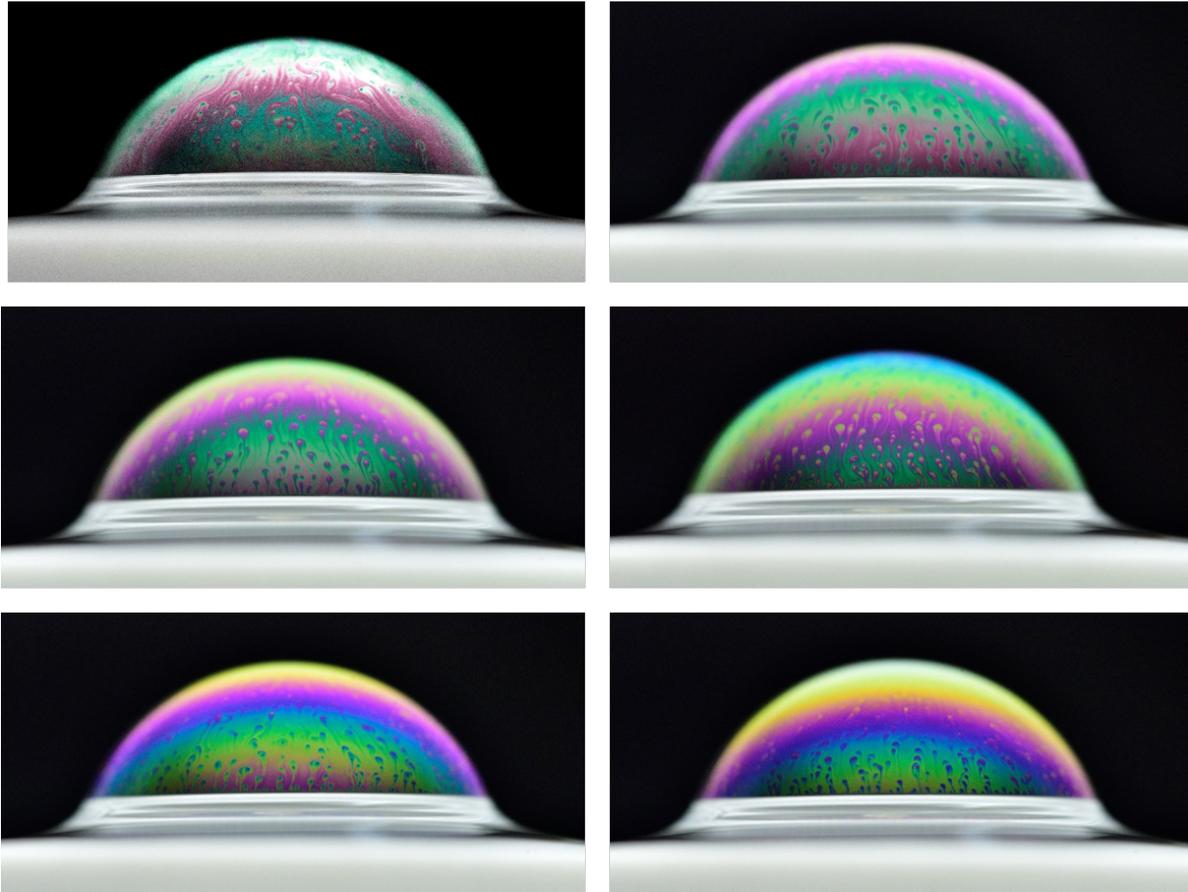


FIGURE 5.1 – Photo d’une bulle de surface savonneuse. Crédit : Serge Guichard. C’est un travail d’artiste : l’échelle n’est pas disponible. Les bulles sont centimétriques.

Lhuissier *et al.* [18] coexiste difficilement avec celle de Seiwert *et al.* [55]. Pour Lhuissier *et al.*, il y a une zone de pincement au bas de la bulle où le gradient de pression capillaire est non nul. Dans ce pincement, la condition aux limites pour le champ de vitesse est la condition de vitesse nulle. Puisque c’est l’endroit où le film est le plus fin et que l’écoulement y est cisailé, la dissipation visqueuse y est maximale et l’amincissement de toute la calotte est limité par ce qu’il se passe dans cette zone. Par ailleurs, cette zone est périodiquement le siège d’une instabilité, qui est couplée à l’écoulement : la régénération marginale. En remplaçant périodiquement des portions épaisses de la calotte par des portions fines, ce phénomène constitue une contribution nette au drainage. Pour Lhuissier *et al.*, cette contribution est du même ordre de grandeur que l’écoulement dans le pincement : l’amincissement d’une bulle, c’est le drainage *et* la régénération marginale. Pour Seiwert *et al.*, dans le cadre d’un film épais vertical, l’écoulement du film à l’échelle macroscopique est conditionné par l’existence de la régénération marginale. C’est elle qui, parce qu’elle met en mouvement, sous l’effet de la gravité, les zones marginales du film, conditionne la possibilité pour les portions épaisses de descendre et donc pour le liquide de s’écouler dans la zone centrale du film. Pour ces auteurs, l’amincissement du film c’est la régénération marginale qui *est* le drainage.

Le travail présenté par la suite vise à caractériser expérimentalement la contribution de la régénération au drainage, pour tenter de discriminer laquelle de ces deux visions est la bonne.

## 5.2 Un modèle d'amincissement fondé sur la dynamique des patches

Je commence ici par présenter le modèle que nous avons adapté du travail de Seiwert *et al.* [55]. La figure 5.2 est une représentation schématique du système avec les notations du modèle. L'angle  $\alpha$  est l'angle de contact entre la surface du bain et le film en haut du ménisque.  $V^+$  désigne la vitesse de montée des patches et  $V^-$  la vitesse de drainage. La zone de pincement, largement plus grosse ici que dans la réalité, est représentée au bas de la bulle. Un zoom sur cette zone donne les notations pour les dimensions du pincement, dont une description est donnée dans la section 2.1.3.2.

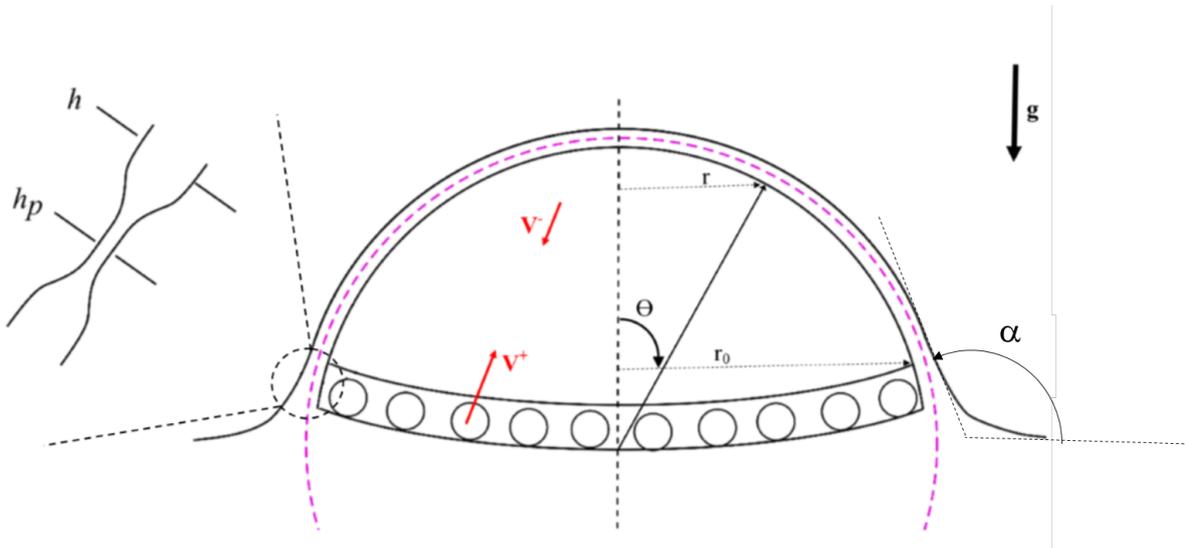


FIGURE 5.2 – Schéma d'une bulle de surface avec les notations du modèle.

Nous voulons trouver une relation entre la vitesse de montée des patches (une observable de ce système) et la vitesse d'amincissement. Pour ce faire, il nous faut quantifier la surface totale qui monte par unité de temps. Dans l'esprit de la physique statistique, qui quantifie un flux en comptant le nombre de particules qui traversent une surface par unité de temps en fonction de leur densité de présence et de leur vitesse, nous dirons ici que la surface totale ascendante pendant un intervalle de temps donné est le produit du nombre de patches par unité de surface  $n_0$ , de l'aire moyenne d'un patche  $l_0^2$ , et de la surface  $2\pi r_0 V^+ dt$  qui franchit dans un mouvement ascendant la ligne délimitée par  $r_0$  pendant un intervalle de temps  $dt$ , où  $dt$  est un intervalle de temps court au regard de la dynamique du système (qui est de l'ordre de la dizaine à la centaine de secondes). On peut ainsi écrire :

$$S^+ = n_0 l_0^2 2\pi r_0 V^+ dt \quad (5.1)$$

où  $S^+$  [ $\text{m}^2$ ] est la quantité totale de surface qui monte dans un intervalle de temps donné. Le produit  $n_0 l_0^2$  est la fraction surfacique de surface ascendante : il est donc compris entre 0 et 1. Le complémentaire de cette quantité, la fraction surfacique de surface descendante est  $1 - n_0 l_0^2$  et est également comprise entre 0 et 1. De même, on peut donc écrire :

$$S^- = V^- dt (1 - n_0 l_0^2) 2\pi r_0 \quad (5.2)$$

avec  $S^-$  est la quantité totale de surface qui descend pendant le même intervalle de temps  $dt$  et  $V^-$  la vitesse à laquelle cette surface descend, dont la vitesse de drainage.

L'hypothèse cruciale qui nous permet d'obtenir une équation pour  $V^-$  à partir de la mesure de  $V^+$ ,  $n_0$  et  $l_0$  consiste à dire que la quantité totale de surface qui monte est égale à tout instant à la quantité totale de surface qui descend.

Cette hypothèse est confortée par la mesure effectuée par Seiwert *et al.* et décrite dans la section 2.2.3.2 qui montre que la divergence du champ de vitesse surfacique d'un film vertical est approximativement nulle. Ainsi on peut écrire :  $S^+ \approx S^-$  d'où :

$$V^- = V^+ \frac{n_0 l_0^2}{1 - n_0 l_0^2} \quad (5.3)$$

Nous avons donc une prédiction pour la vitesse de descente des portions épaisses du film. Nous pouvons maintenant inférer une prédiction pour le taux d'amincissement du film dû à la régénération marginale *via* la conservation de la masse (voir figure 5.3). Soit :

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{-\partial h}{\partial t} = V_d, \quad (5.4)$$

avec  $x$  la coordonnée qui suit la surface du film (dont on a juste représenté un élément, d'où le fait qu'il ne soit pas courbé dans cette représentation),  $Q$  le débit surfacique et  $V_d$  [ $\text{m.s}^{-1}$ ] le taux d'amincissement du film dû à la régénération marginale. On a par ailleurs  $Q \sim V^- h$  et  $x \sim R$ , d'où la loi d'échelle suivante pour l'amincissement du film :

$$V_d \sim \frac{V^- h}{R} \quad (5.5)$$

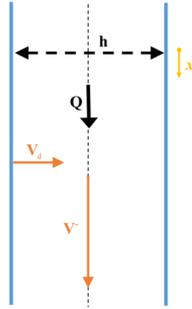


FIGURE 5.3 – Schéma en coupe d'une portion de film.

En dépit de la grande complexité du processus de régénération marginale, dont nous discuterons un peu plus en détail dans les perspectives de ce travail, ce modèle est d'une grande simplicité et il ne fait intervenir qu'une seule hypothèse qui consiste à dire que la surface totale du film se conserve au cours du processus de drainage. Nous nous intéressons maintenant à la dynamique des patches, en nous appuyant sur Seiwert *et al.* [55]. Reprenons l'équation 2.27 qui établit un bilan des forces appliquées sur un patche qui remonte le long d'un ménisque vertical. Le moteur de cet écoulement est la gravité et la vitesse est limitée par la viscosité de surface de cisaillement (parce que  $\eta_s \gg \eta h$ , voir section 2.2.3.2). Ainsi :

$$2\eta_s \frac{V^+ - V^-}{l_0^2} \sim \rho g (h - h_p) \sin \alpha \quad (5.6)$$

Nous considérons ici que la taille caractéristique à travers laquelle le frottement visqueux s'exerce est de l'ordre de  $l_0$ . Le facteur 2 tient compte des deux interfaces du film qui sont cisailées. La composante de l'accélération de la pesanteur qui s'exerce effectivement sur le film est  $g \sin \alpha$ , si l'on se place suffisamment proche du bas du film pour avoir une inclinaison effective de  $\alpha$  par rapport à l'horizontale. Les hypothèses sous-jacentes ici sont l'inextensibilité de la surface telle qu'elle a déjà été faite pour le problème de l'amincissement et le fait que la viscosité de surface de cisaillement domine la dissipation visqueuse (voir la section 2.2.3.2). En intégrant l'observation supplémentaire, réalisée par Nierstrasz *et al.* [47], que la différence entre l'épaisseur moyenne du film et l'épaisseur des patches peut s'écrire  $h - h_p = 0,2h$  on trouve une loi d'échelle pour la viscosité de surface de cisaillement en fonction des observables du système :

$$\eta_s \approx \frac{\rho g h l_0^2 \sin \alpha (1 - n_0 l_0^2)}{10V^+(1 - 2n_0 l_0^2)}. \quad (5.7)$$

On pourra alors comparer le résultat obtenu pour  $\eta_s$  à l'aide des mesures et de cette prédiction avec les valeurs disponibles dans la littérature. La prochaine section détaille la procédure expérimentale mise en place et la suivante présente et discute les résultats.

## 5.3 Matériaux et méthodes

### 5.3.1 Physico-chimie : augmenter la viscosité de surface

La solution savonneuse utilisée est la même que pour l'étude du chapitre 4 : de l'eau ultrapure avec du TTAB à 0,5 cmc recristallisé (voir la section 3.1.1 pour la caractéristique du TTAB et la section 4.1.4 pour les raisons et le protocole de la recristallisation).

Nous avons en outre voulu augmenter la viscosité de surface expérimentalement. On peut dire, en première analyse, que plus une interface est densément peuplée, plus la résistance de l'interface à une déformation augmente. Nous procédons donc par ajout de molécules peu solubles qui ont pour propriété de s'adsorber entre les tensioactifs, abaissant la tension de surface et signant par là même leur présence.

Nous utilisons de l'acide laurique, en nous inspirant de la recette qui est désormais évoquée comme la "sauce Denkov" [128], du nom d'un chercheur bulgare. C'est une molécule qui ressemble structurellement à la famille des bromures d'alkyltryméthylammonium : elle se compose d'une queue carbonée apolaire et hydrophobe d'une longueur de 12 carbones et d'un carboxyle -COOH hydrophile. Elle appartient à la famille des acides gras saturés. Cette molécule est très peu soluble dans l'eau. Le protocole de dissolution passe par un mélange à haute concentration en tensioactifs puis par dilution. Les différentes concentrations testées (pour une concentration finale constante de 0,5 cmc en TTAB) s'échelonnent entre  $2 \times 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ .

Le protocole mis en place est le suivant :

- Préparation d'une solution de TTAB à 10 cmc.
- Ajout d'acide laurique à hauteur de 20 fois la concentration finale souhaitée.
- Agitation puis chauffage à 50 °C pendant 30 minutes.
- Dilution 20 fois de la solution ainsi obtenue pour parvenir aux concentrations finales souhaitées

Le principe mis en application ici est la dissolution de l'acide laurique par encapsulation dans les micelles. Pour les concentrations finales supérieures à  $10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ , soit  $2 \times 10^{-2}$

$\text{g.L}^{-1}$  dans la solution mère, la solution est toujours trouble après deux heures de chauffage, signature d'une dissolution incomplète de l'acide laurique. Nous n'avons donc testé que les solutions de concentrations plus basses. Il faut ensuite caractériser la cinétique d'équilibrage de l'interface, ce que nous avons fait par l'intermédiaire d'une mesure de tension de surface sur le tracker (voir annexe A). Cela nous permet par la suite d'estimer le temps qu'il faut attendre après versé la solution dans la cuve de mesure, pour avoir une surface suffisamment peuplée pour espérer observer un changement. Les résultats des mesures de tension de surface sont représentés sur la figure 5.4. On voit que le temps d'adsorption est de quelques dizaines de minutes aux concentrations les plus élevées et quelques centaines pour une concentration de  $10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ . En outre, la tension de surface à l'équilibre est plus basse dans le premier cas que dans le deuxième, signature d'une viscosité de surface *a priori* plus basse.

Une autre molécule a été testée dans le même but, le dodécanol. Cette molécule est structurellement très similaire à l'acide laurique, sauf pour la tête hydrophile qui est constituée d'un groupe alcool et non plus acide carboxylique ( $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ). De nombreux travaux utilisent du dodécanol pour étudier l'impact de la viscosité de surface sur la dynamique d'écoulements confinés dans des films stabilisés par des tensioactifs [123, 129]. On relève cependant que la solubilité du dodécanol dans l'eau est de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les concentrations utilisées sont en général de l'ordre de la centaine de milligrammes par litre car les molécules de dodécanol sont solubilisées dans les micelles. La question est donc de savoir dans quelle mesure nous pouvons utiliser cette molécule dans notre système où aucune micelle n'est présente puisque nous travaillons sous la cmc. Une première mesure a cependant montré pour une concentration de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  dans une solution de TTAB à  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  un résultat intéressant. La tension de surface mesurée est alors immédiatement stable à  $30 \text{ mN.m}^{-1}$ , ce qui témoigne d'une dynamique d'adsorption beaucoup plus rapide que dans le cas de l'acide laurique à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ , compatible donc avec une concentration en volume effective bien supérieure. Des travaux [130] utilisant la réflexion de neutrons ont en outre révélé que pour des solutions de SDS bien en dessous de la cmc, la solubilité du dodécanol s'en trouve significativement accrue.

### 5.3.2 Mesure des patches

L'expérience repose sur la visualisation des bulles au cours du processus de drainage. Ce n'est pas une tâche aussi simple qu'il n'y paraît car les bulles étant des objets courbés, il peut être difficile d'obtenir un éclairage uniforme qui permet d'avoir l'image la moins biaisée possible du système. L'expérience est menée dans une enceinte fermée, dans laquelle l'humidité est contrôlée, car, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, étudier le drainage d'une bulle en présence d'évaporation peut être trompeur. La régulation d'humidité est assurée grâce au montage "Do It Yourself", présenté dans la section 3.1.3. L'injection des bulles est réalisée de la même façon que pour les mesures d'épaisseur à l'apex, décrite dans la section 4.1.5.

Une photo de l'expérience est donnée sur la figure 5.5. Sur une plaque de translation horizontale manuelle, on dépose une cuve cylindrique dont la surface supérieure, sur laquelle est injectée la bulle d'intérêt, décrit un disque de 4 cm de diamètre. La partie supérieure de l'enceinte, "le plafond" est une source de lumière blanche plane et homogène, de la marque Holtex et dont les dimensions pour la surface éclairante sont environ  $43 \times 36 \text{ cm}^2$ . Entre la bulle et la source de lumière, on fixe, à l'aide d'une potence, d'une noix et d'une pince, une armature semi-cylindrique sur laquelle un papier calque, qui épouse la surface

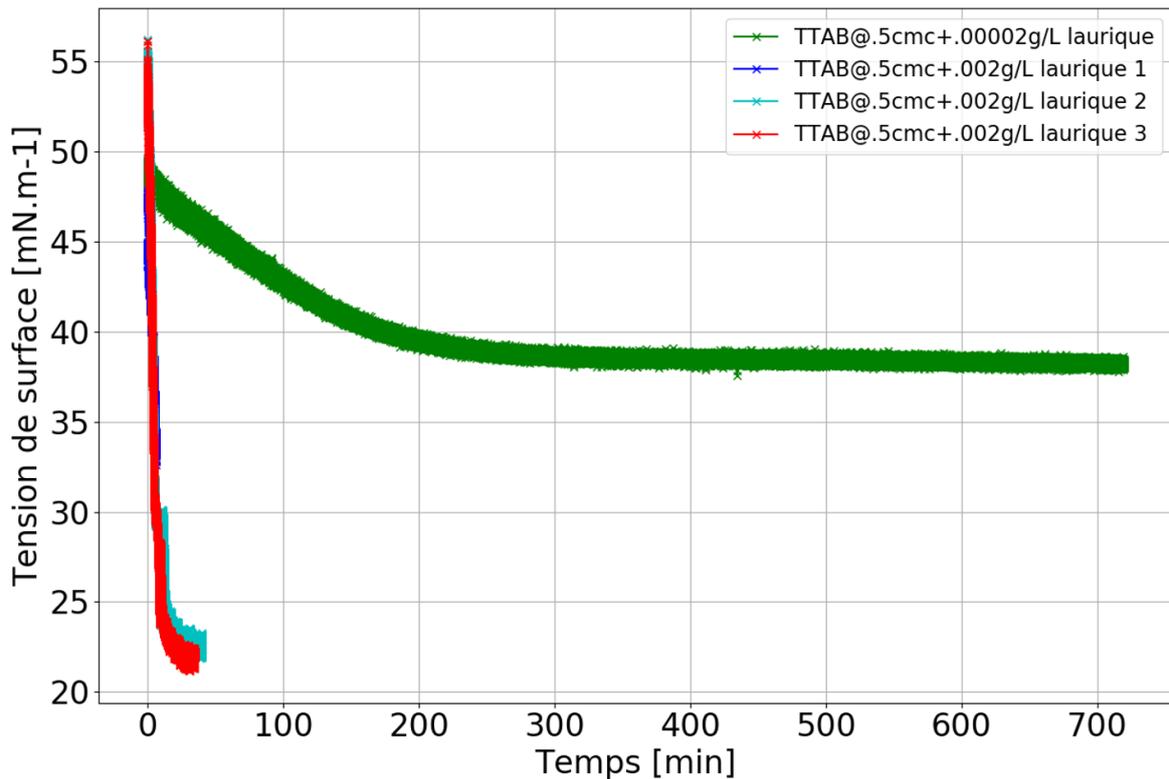


FIGURE 5.4 – Tension de surface de solution de TTAB à 5 cmc avec 2 concentrations en acide laurique. Mesure réalisée au tracker (voir annexe A)

courbée, permet de diffuser la lumière de façon à homogénéiser l'éclairage sur la bulle. Cette installation est inspirée du montage décrit dans la thèse de Tinihaou Meuel [131].

A l'extérieur de l'enceinte de mesure, une caméra est placée de façon à visualiser la bulle. Le modèle de caméra utilisé est Basler 3800-14  $\mu\text{m}$  et l'interface de contrôle correspondante est le logiciel Pylon Viewer. Un objectif Nikon 200 mm est utilisé pour obtenir de meilleures images. L'acquisition est réalisée à 10 images par seconde. La résolution de la mesure est de  $7,3 \mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$ . Un exemple d'image est montré sur la figure 5.6. L'image 5.6a est une photo brute du système : une bulle de 1,13 cm de rayon de courbure. L'image 5.6b est un zoom sur la zone d'intérêt de cette image, tandis que l'image 5.6c est la même que 5.6b une fois un ajustement de contraste appliqué, de façon à faire ressortir les patches dont on veut mesurer la taille, la position et la densité de présence. Le logiciel utilisé pour traiter les images est ImageJ<sup>1</sup>. Sur cette dernière image, on peut voir un exemple de mesure sur un patche. On ajuste un cercle de façon à recouvrir le patche. Le logiciel fournit ensuite une mesure en pixels de la surface de ce cercle et de la position  $M(X,Y,t)$ , là aussi en pixels, dans un repère cartésien à deux dimensions. En mesurant le même patche sur plusieurs images, on obtient alors une vitesse mesurée, définie comme

$$V_m = \frac{\sqrt{(X_M(t+dt) - X_M(t))^2 + (Y_M(t+dt) - Y_M(t))^2}}{dt}$$

, où  $X_M(t)$  et  $Y_M(t)$  désignent respectivement la position selon un axe horizontal et vertical du patche à l'instant  $t$  et  $dt$  le temps écoulé entre les deux clichés étudiés.

1. Logiciel libre de droits de traitement d'image et d'analyse écrit en Java. Peut être téléchargé sur le lien suivant : <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>

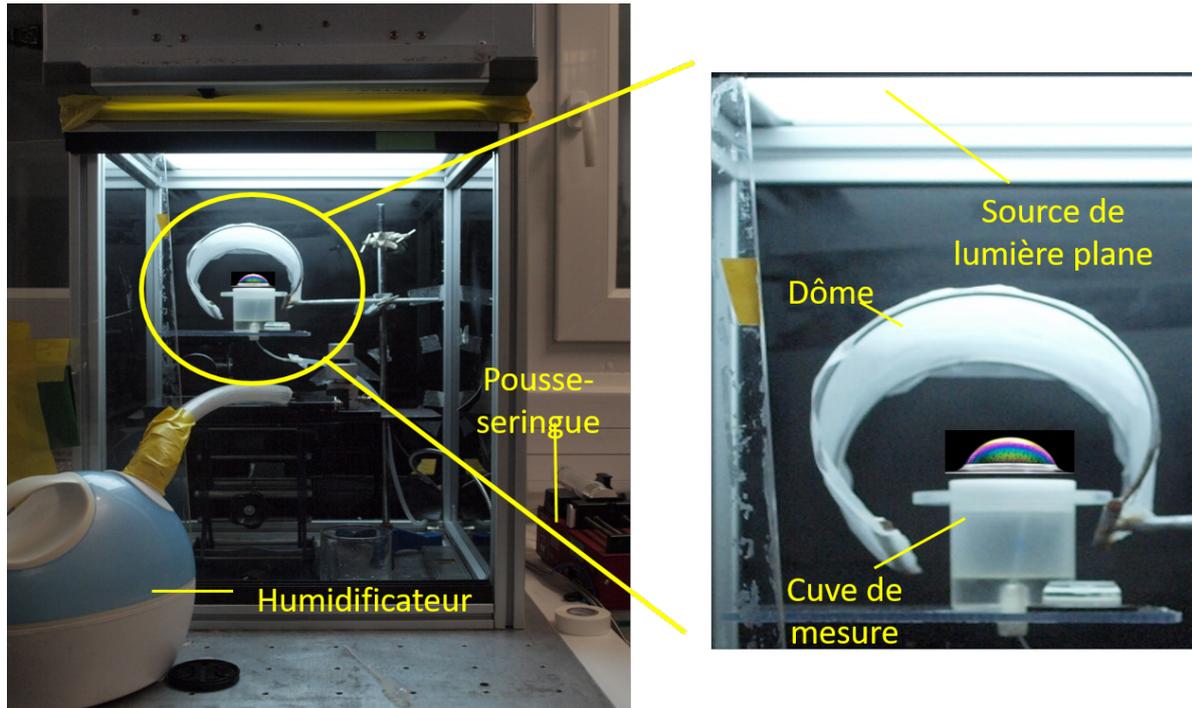


FIGURE 5.5 – Photo du dispositif pour les mesures de régénération marginale. Une photo de bulle de Serge Guichard à été ajoutée pour illustrer.

On mesure la composante verticale  $V_m$  du vecteur vitesse qui est en réalité orienté le long de la calotte sphérique. On peut ainsi avec des arguments géométriques montrer que la vitesse réelle du patche, si l'on considère qu'on est suffisamment proche du pied de la bulle pour que l'angle d'inclinaison local du film soit  $\alpha$ , est donnée par :  $V^+ = \frac{V_m}{\sin \alpha}$ .

La densité surfacique de patches,  $n_0$  [ $\text{m}^{-2}$ ] est mesurée en traçant un carré de surface fixe  $a$  dans lequel on compte le nombre de patches  $N_{\text{patches}}$  sur 10 clichés. On a alors  $n_0 = \frac{N_{\text{patches}}}{a}$ .

L'erreur sur les valeurs calculées est estimée avec les écarts-types pour  $V_m$  et  $l_0$  et en prenant  $\epsilon(N_{\text{patche}}) = \pm 1$  pour  $n_0$ . Une classique propagation de l'incertitude est ensuite calculée avec la formule générale pour une fonction  $f$  des variables  $X_0, X_1, \dots, X_n$  :

$$u(f(X_0, X_1, \dots, X_n)) = \sqrt{\sum_{i=0}^n \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 u^2(X_i)}$$

Nous avons fait des mesures dans un environnement saturé en humidité en disposant des surfaces humides (papier d'essuyage humidifié, boîtes de pétri contenant de l'eau, ...) et avec l'aide d'un humidificateur à vapeur froide (Bionaire). Les mesures sont effectuées à trois instants différents : lorsque les patches sont suffisamment visibles pour être caractérisés, juste avant la rupture et entre les deux instants correspondants. Nous mesurons alors 10 patches différents autour de ces instants, pendant environ une seconde, soit sur 10 images. Nous obtenons une taille ainsi qu'une vitesse d'ascension moyenne, avec des écarts-types associés.

L'expérience à  $RH \approx 100\%$  et une taille de bulle de 1,13 cm peut être considérée comme la référence en l'absence d'évaporation pour notre raisonnement. Nous montrons également des expériences conduites pour une humidité ambiante de 50% pour trois tailles de bulles, choisies pour avoir des nombres de Bond (équation 2.2) de 15 ( $R \approx 8,74$  mm),

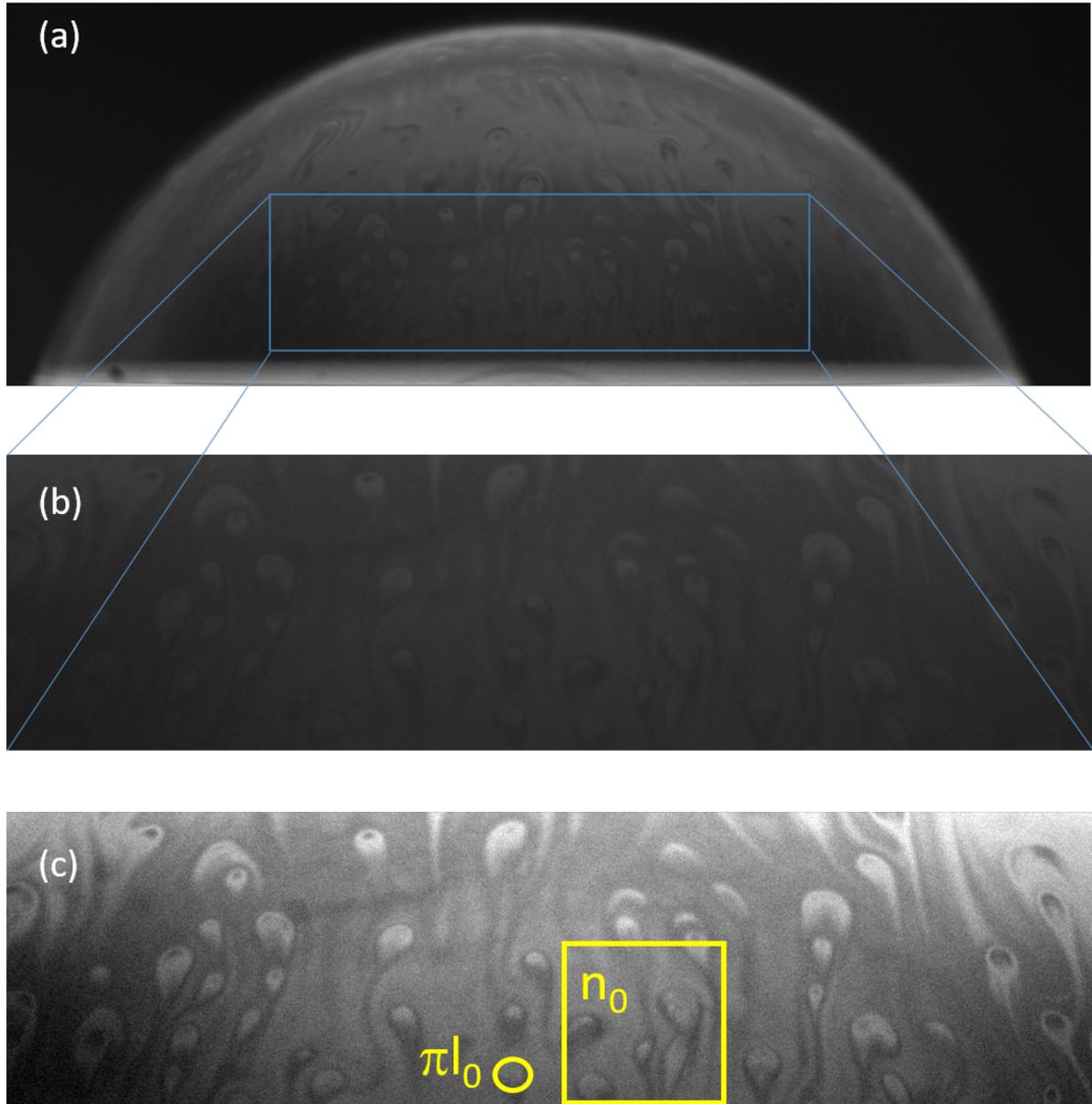


FIGURE 5.6 – Exemple d’image sur laquelle les mesures sont effectuées. La bulle a un rayon de courbure de 1,13 cm. (a) Image brute (b) Zoom sur la zone d’intérêt (c) Ajustement automatique du contraste sur le logiciel ImageJ.

25 ( $R \approx 11,3$  mm) et 35 ( $R \approx 13,4$  mm). Pour ces expériences, seuls deux points de mesure pour chaque bulle ont été faits, à l’apparition des patches sur les vidéos et juste avant la rupture. Ces mesures ont été réalisées avec une caméra CCD monochrome Manta (Allied Vision). La résolution des images est de  $31 \mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$ . La mesure de la densité de présence de patches est effectuée une fois pour chaque instant.

### 5.3.3 Détermination de l’épaisseur et du taux d’amincissement expérimentaux

La taille des bulles est mesurée à l’aide de la caméra, en ajustant un cercle dont on mesure le diamètre en pixels sur la calotte et en convertissant cette grandeur en mètres à

l'aide d'une calibration. Une dernière caractérisation du système est la mesure de l'épaisseur de la bulle à l'apex : cette mesure est décrite dans la section 4.1.5.

Les mesures d'amincissement utilisées sont représentées sur la figure 5.7. Pour comparer ces mesures à notre modèle, nous devons extraire un taux d'amincissement de ces courbes, c'est-à-dire la valeur de la dérivée au point d'intérêt. Pour la courbe à RH=100%, nous sélectionnons une fenêtre de  $\pm 25$  s autour du point d'intérêt et nous ajustons les points expérimentaux avec un polynôme d'ordre 2 (voir l'exemple sur la figure). La valeur du polynôme à l'instant  $t$  nous donne la valeur de l'épaisseur expérimentale du film  $h$ , tandis que la valeur de la dérivée du polynôme au point d'intérêt constitue le taux d'amincissement expérimental. Pour les données à RH=50% on a pris une fenêtre temporelle de  $\pm 10$  s, sauf pour la plus petite bulle où un ajustement a été réalisé manuellement sur le deuxième point.

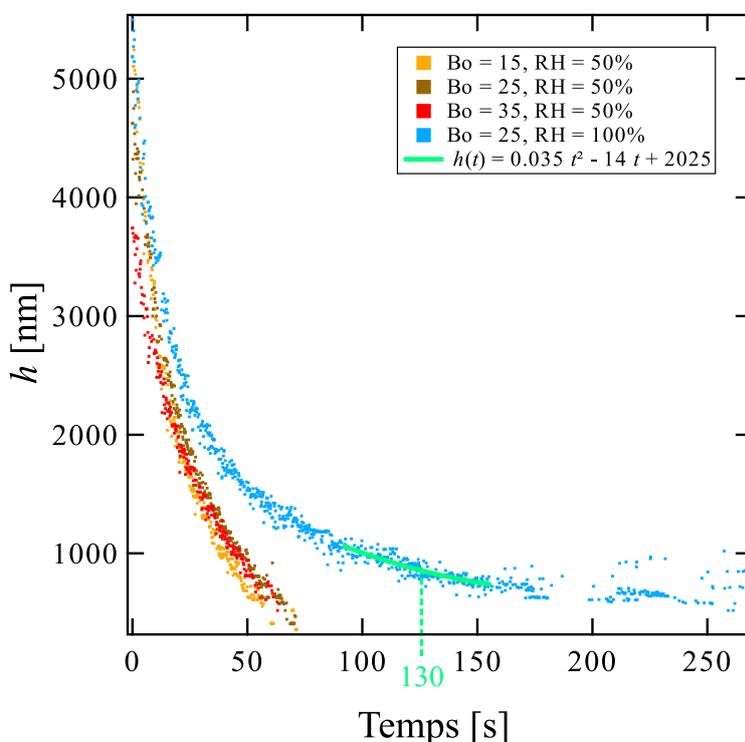
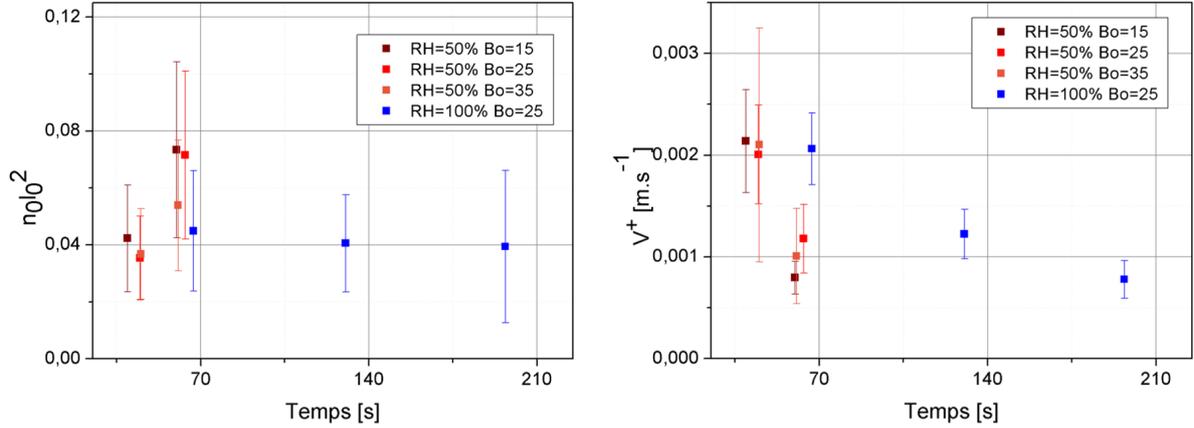


FIGURE 5.7 – Évolution temporelle de l'épaisseur du film à l'apex de la bulle. Les données sont obtenues par spectrométrie (voir section 4.1.5).

## 5.4 Résultats et discussion

**Résultats bruts** La figure 5.8a représente la fraction de surface ascendante à différents instants et pour différents systèmes. On trouve une fraction de surface ascendante globalement constante pour toutes les mesures réalisées. Ce résultat est cohérent avec le fait que les patches sont de plus en plus petits (ainsi que la distance qui les sépare, qui est du même ordre de grandeur) et de plus en plus lents à mesure que le temps passe. Sur la figure 5.8b, on voit que la vitesse mesurée d'ascension des patches est de l'ordre du  $\text{mm.s}^{-1}$  et que cette vitesse décroît à mesure que le temps passe.

Ceci est en accord qualitatif avec le fait que  $h$  diminue au court du temps (figure 5.7) puisque le moteur de l'écoulement est la flottabilité du patche qui a pour loi d'échelle  $\rho gh \sin(\alpha)$ . C'est également en accord qualitatif avec les lois 5.3 et 5.5 qui prédisent un taux d'amincissement  $V_d$  inversement proportionnel à  $h$ , que l'on observe également sur les données expérimentales (figure 5.7).



(a) Fraction de surface ascendante en fonction du temps de drainage. (b) Vitesse de montée des patches en fonction du temps.

FIGURE 5.8 – Représentation des données brutes en fonction du temps écoulé depuis l'inflation de la bulle à la surface.

**Viscosité de surface** Nous pouvons maintenant représenter ce que prédit l'équation 5.7 pour la viscosité de surface de cisaillement, ce qui est fait sur la figure 5.9a. Nous trouvons une valeur pour  $\eta_s$  qui est constante, quelle que soit l'humidité ambiante, la taille ou l'âge (et donc la vitesse de drainage) de la bulle. C'est de façon évidente ce à quoi on s'attend et cela renforce l'idée que c'est bien ce paramètre qui limite la vitesse d'ascension des patches. La valeur moyenne de ces mesures est de  $1.41 \times 10^{-8}$  Pa.m.s. Comme nous l'avons vu à la section 2.2.2.1, cette valeur, très difficile à obtenir expérimentalement, est en accord avec les mesures disponibles dans la littérature [69, 70].

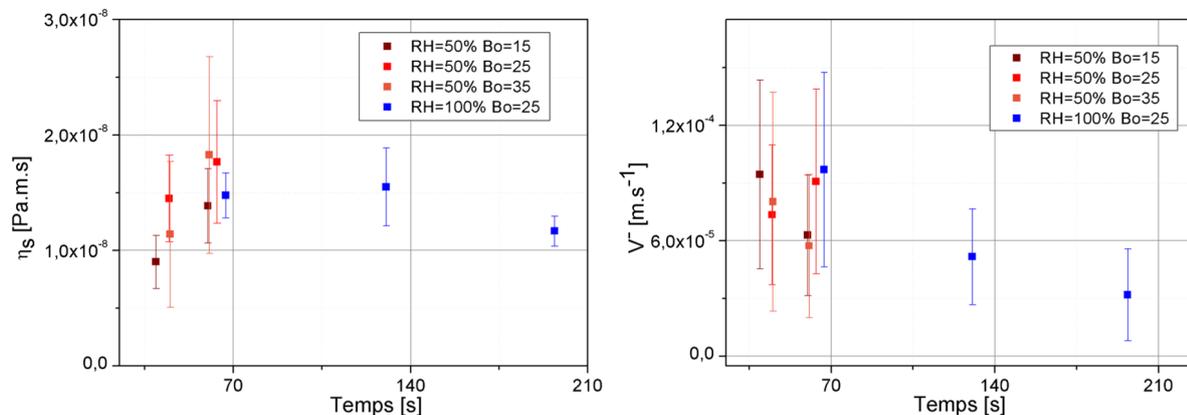
Nous avons essayé de faire varier expérimentalement la viscosité de surface pour tester la robustesse de notre modèle. Un premier essai avec du dodécaneol s'est révélé infructueux, probablement du fait de la faible température dans le laboratoire qui peut entraîner la précipitation du dodécaneol. Nous avons alors essayé avec de l'acide laurique, dans un premier temps pour une concentration de  $0.002 \text{ g.L}^{-1}$ . Nous attendons alors une heure entre le moment où la solution est versée dans la cuve de mesure et l'inflation de la bulle d'intérêt, pour nous assurer que la surface est saturée (ce qui prend environ 30 min selon les courbes de tension de surface de la figure 5.4). Nous n'observons alors pas de régénération marginale. On peut supposer alors que l'ensemble du film est rigide, c'est-à-dire que l'interface devient capable de résister à des contraintes, ce qui nous place dans le cas des films rigides où la régénération marginale n'est pas observée.

Nous avons alors étudié une concentration plus basse en acide laurique, de  $2 \times 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ . Nous observons bien sur la courbe de tension de surface que l'équilibre est atteint pour une valeur intermédiaire entre une interface saturée en acide laurique et une interface exclusivement peuplée de TTAB (tension de surface à l'équilibre d'environ  $50 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Là aussi, nous attendons une heure avant de lancer la mesure. Là encore, nous n'observons

pas de régénération marginale, probablement pour la même raison. On peut remarquer qu'étant donné le temps d'équilibrage de la surface, de quelques dizaines de minutes au moins (figure 5.4), par rapport au temps de création de la bulle (de l'ordre de la seconde), l'interface d'une bulle qui vient d'être créée n'est pas à l'équilibre. Les contraintes sous l'effet de l'inflation de la bulle vont cependant tendre à accumuler les tensioactifs et les co-tensioactifs au pied de la bulle, là où le pincement nécessaire à l'établissement de la régénération marginale doit se former. La rigidification locale de l'interface est possiblement responsable de la disparition du phénomène, même pour des concentrations faibles à l'équilibre.

Une troisième tentative est effectuée en réalisant des mesures sur des bulles de TTAB à 10 cmc. Les viscosités de surface rapportées sont alors environ égales aux viscosités trouvées à 0,5 cmc. On peut cependant montrer, en travaillant sur l'isotherme de Gibbs [132] qui décrit l'évolution de la concentration de surface en tensioactifs en fonction de la tension de surface, que cette concentration augmente de moins en moins vite à mesure que l'on se rapproche de la cmc (voir par exemple le chapitre 1 de la thèse de Lorène Champougny [78]). Dans notre raisonnement très qualitatif qui consiste à dire que la capacité de l'interface à absorber des contraintes est liée à la densité population de cette interface, on peut alors penser que cette population et donc la viscosité de surface ont effectivement peu augmenté.

Nous n'avons donc pas réussi à faire varier expérimentalement ce paramètre de façon à observer une signature de cette variation sur la dynamique des patches. Un résultat cependant important qui ressort de ces essais est que pour une interface trop enrichie en co-tensioactifs, la régénération marginale disparaît.



(a) Viscosité de surface obtenue à l'aide des mesures représentées sur la figure 5.8 et de l'équation 5.7 (b) Vitesse de drainage du liquide obtenue à l'aide des mesures représentées sur la figure 5.8 et de l'équation 5.3.

FIGURE 5.9 – Représentation des quantités déduites de nos mesures et de nos modèles pour différentes tailles de bulles à 50 % et pour Bond=25 ( $R=11,3$  mm) à 100 %.

**Résultats sur le drainage** L'autre quantité dérivée à partir de nos mesures est la vitesse de drainage  $V^-$ , qui est la vitesse typique du liquide le long de la calotte, déduite de l'équation 5.3 : les résultats sont visibles sur la figure 5.9b. Aux incertitudes de mesures près, on trouve des vitesses de drainage qui décroissent dans le temps et qui sont de l'ordre de  $100 \mu m.s^{-1}$ .

Nous pouvons maintenant comparer les taux d'amincissement déduits de l'équation 5.5 et de  $V^-$  aux taux d'amincissement obtenus par la mesure directe à partir des données du spectromètre (figure 5.7). Les résultats sont montrés sur la figure 5.10. On voit que pour les points à RH=100 %, l'amincissement est très bien représenté par notre modèle. Ce résultat constitue un changement de perspective par rapport à l'approche usuelle qui se focalise essentiellement sur la condition à l'interface pour le champ de vitesse [63, 75] ou encore sur l'impact du pincement sur le flux global [18]. Il implique en effet que la régénération marginale est le phénomène qui détermine en premier lieu l'amincissement de la calotte dans son ensemble puisque c'est ce phénomène qui limite la vitesse de descente de portions de surfaces épaisses.

Ainsi ce résultat tranche la question initiale qui était de savoir si l'amincissement est l'écoulement à travers le pincement *plus* la régénération marginale ou si l'écoulement à travers le pincement est conditionné par la disponibilité de portions épaisses de film et donc en dernière analyse par la régénération marginale. Ce résultat constitue une preuve expérimentale qui plaide pour la deuxième option : le drainage est la régénération marginale.

Pour les expériences à 50%, le taux d'amincissement dû à la régénération marginale est inférieur au taux d'amincissement mesuré au spectromètre. En utilisant la loi d'échelle pour l'évaporation convective du bain (voir chapitre 4.6 équation 4) pour le taux d'évaporation à 50%, on trouve  $36.4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  soit, en divisant par la densité volumique de l'eau un taux d'amincissement attribuable à l'évaporation de  $36,4 \text{ nm.s}^{-1}$ . Ce taux est un peu élevé par rapport au taux mesuré mais l'ordre de grandeur est le bon pour dire que l'évaporation explique le fait que les points à 50% ne tombent pas sur la droite  $x=y$  de la figure 5.10.

Finalement, on peut concevoir l'amincissement d'une bulle dont les interfaces ne sont pas trop résistantes à la déformation, c'est-à-dire où un pincement existe, comme un processus régit au premier ordre par la régénération marginale à l'échelle du film. Cette vision n'est pas pour autant incompatible avec celle qui repose sur l'analyse de l'écoulement à travers le pincement, qui lui est plutôt complémentaire. Les deux processus sont couplés et une perspective est désormais de comprendre ce couplage.

## 5.5 Conclusion

Ce travail vise à mieux comprendre le rôle de la régénération marginale dans l'amincissement d'une bulle de surface. Le modèle développé ici ne fait qu'une hypothèse, celle de conservation globale de la surface, qui est supportée par les mesures de Seiwert [55] dans le cas d'un film plan vertical, soumis à la régénération marginale. Des mesures originales de vitesse de montée, de densité de présence et de taille des patches ont été réalisées dans différentes conditions expérimentales. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'intégralité du taux d'amincissement du film peut être imputée à la régénération marginale qui est donc centrale dans la dynamique globale. Ce résultat est un changement de perspective, dans la lignée de celui impulsé pour les mêmes raisons au drainage des films plans par Mysel *et al.* en 1959 puis plus récemment par Seiwert *et al.*

Nos mesures permettent en outre de tester le modèle dynamique de Seiwert *et al.* pour la vitesse de montée de patches, que l'on adapte dans le contexte d'une bulle. Nous utilisons une loi d'échelle pour la dynamique du film en relation avec la régénération marginale. La montée des patches est attribuée à la gravité, tandis que la viscosité de cisaillement de surface limite cette vitesse et donc le drainage. Les mesures réalisées permettent d'estimer

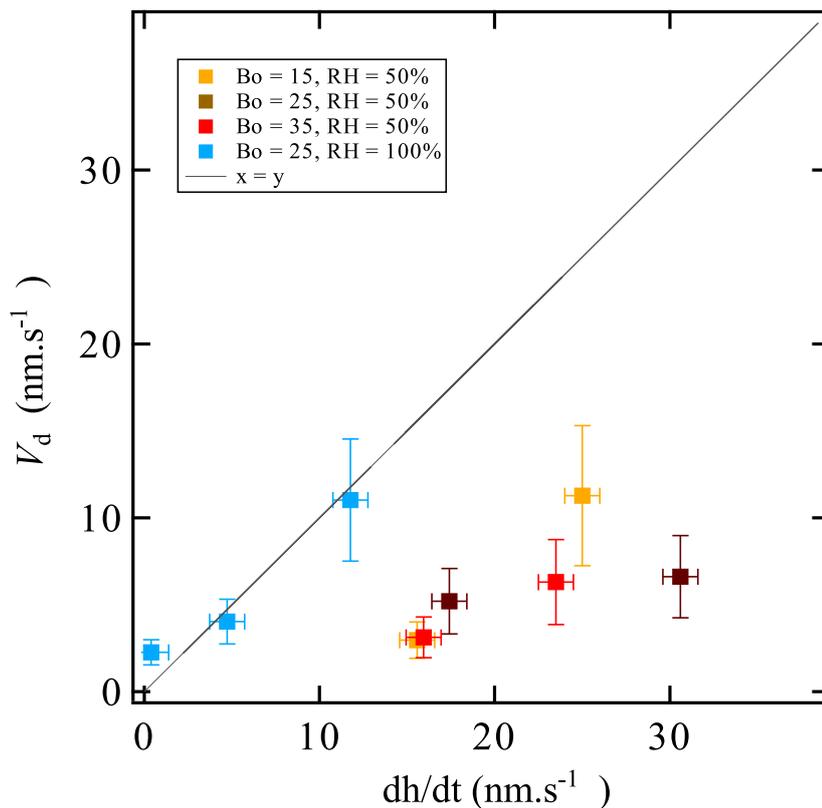


FIGURE 5.10 – Comparaison entre le taux d’amincissement déduit du modèle de régénération marginale (équation 5.5) et du taux d’amincissement expérimental.

ce paramètre qui est d’ordre  $10^{-8}$  Pa.m.s, en accord avec une littérature sur ce sujet qui n’est pas très contraignante puisqu’on peut s’attendre à peu près à tout entre  $10^{-8}$  et  $10^{-6}$  Pa.m.s [69, 70].

## 5.6 Perspectives

Pour mieux comprendre la portée de ce travail, commençons par revoir brièvement les différentes étapes qui conditionnent l’existence de ce processus :

- Formation du pincement : il faut tout d’abord qu’au raccord entre un film plan (ou du moins de courbure constante et différente de celle du ménisque) et un ménisque se forme un pincement. Rappelons que le modèle d’Aradian *et al.* [52] ne dit rien de cette étape puisque le pincement est la situation initiale du problème. Pour finir, on sait par une preuve théorique que dans le cas d’un film parfaitement mobile, le pincement ne peut pas se développer et n’existe donc pas [53]. Ce problème est essentiellement toujours ouvert.
- Évolution du pincement : le modèle d’Aradian *et al.*, présenté dans la section 2.1.3.2, part donc de la situation où le pincement existe et décrit son évolution. C’est la deuxième étape du processus et les prédictions qui annoncent un pincement toujours plus fin qui se raccorde sur une distance toujours plus grande au film plat sont en accord qualitatif avec l’instabilité observée plus tard. A noter cependant qu’aucune observation directe n’a corroboré les prédictions de ce modèle à ce jour. Il est cependant intéressant de rapporter le fait que dans des simulations à deux

dimensions réalisées par Omer Atasi sous la direction de Benoît Scheid (communication personnelle), pour des petites bulles, une zone de moindre épaisseur apparaît spontanément au bas de la bulle, probablement là où le gradient de pression capillaire existe. Ces simulations pourraient éclairer les mécanismes à l'œuvre lors de la formation du pincement et de son évolution.

- Instabilité du pincement : c'est la signature expérimentale la plus évidente, grâce notamment dans le cas d'un film plan aux franges d'interférences qui trahissent des zones d'épaisseurs plus faibles et en mouvement ascendant le long des bords du film. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature [18, 47, 54] pour comprendre le processus. Ces mécanismes reposent sur l'établissement d'un gradient de tension de surface qui serait à l'origine de l'instabilité. Plus récemment, l'équipe d'Isabelle Cantat a proposé un modèle qui prend la gravité comme moteur : nous discuterons le mécanisme proposé dans les perspectives.
- La régénération marginale : on peut ainsi considérer, du moins dans une perspective historique (voir la section 2.1.3.2 qui décrit les observations pionnières de Mysels [44] à ce sujet), que ce qu'on appelle régénération marginale, c'est *l'effet* de toutes les étapes précédentes sur la dynamique du film dans son ensemble. Le travail présenté dans ce chapitre ne concerne que cette dernière partie du processus.

**Une nouvelle vision pour l'instabilité** Une troisième voie a été ouverte, ou plutôt adaptée<sup>2</sup>, par Evgenia Shabalina, dont la thèse, qui a été soutenue et validée, sera vraisemblablement publiée dans les prochaines semaines, Antoine Bérut, Mathilde Cavelier, Arnaud Saint-Jalmes et Isabelle Cantat. Pour cette raison, nous ne détaillons pas les calculs, qui ont cependant été présentés à la conférence Eufoam 2018, et sélectionnons les prédictions pertinentes, que nous allons tester expérimentalement.

Un schéma de la situation est donné sur la figure 5.11. Le principe général est une analyse de stabilité linéaire sur la position  $l$  d'une interface entre un film fin, donc léger, en bas et un film épais en haut. Soumise à une perturbation, la position de l'interface s'écrit  $l(t) + \tilde{l}(x, t)$  où  $\tilde{l}(x, t) = \epsilon e^{nt} e^{\frac{2\pi i x}{\lambda}}$  où  $n$  [s<sup>-1</sup>] est le taux d'amplification ou fréquence de la perturbation et  $\lambda$  [m] sa longueur d'onde. Les auteurs démontrent que pour des petites longueurs d'onde, la force qui s'oppose au développement de l'instabilité est d'origine visqueuse (attribuée donc à la viscosité de cisaillement de surface) et inertielle pour les grandes longueurs d'onde. La taille caractéristique qui sépare ces deux régimes est de l'ordre de quelques millimètres. Le taux de grossissement est monotone et croissant dans le régime visqueux. On observe en outre que la taille caractéristique des patches est de l'ordre de la centaine de microns c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ce qu'on peut trouver dans la littérature [18, 55] pour l'extension du pincement. On est donc dans le régime limité par la viscosité de surface. Par ailleurs, la longueur d'onde du mode d'instabilité le plus rapide est limitée par l'extension  $l$  du pincement, qui agit alors comme une longueur de coupure pour la longueur d'onde  $\lambda$  d'où :  $\lambda = l_0 = l(\tau_{\text{détach}})$ , où  $\tau_{\text{détach}}$  est le temps caractéristique de développement du mode le plus instable au moment où un

2. Le modèle théorique proposé est effectivement une adaptation à deux dimensions de celui qu'a proposé Subrahmanyan Chandrasekhar, physicien indien (1910-1995), dans son livre "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability" [133] (paragraphe 94). Ce physicien, un peu comme De Gennes, a eu plusieurs vies scientifiques, qui ont à chaque fois abouti à des monographies au bout de quelques années. Lorsqu'il reçoit le prix Nobel en 1983, si l'on en croit Wikipédia, il semble déçu de n'être récompensé qu'au titre de ses travaux sur des "études théoriques sur les processus physiques d'importance dans la structure et l'évolution des étoiles", et non pour l'ensemble de son œuvre. Il y a peut-être quelque chose d'une réhabilitation dans le travail de Shabalina *et al.*

patche se détache.

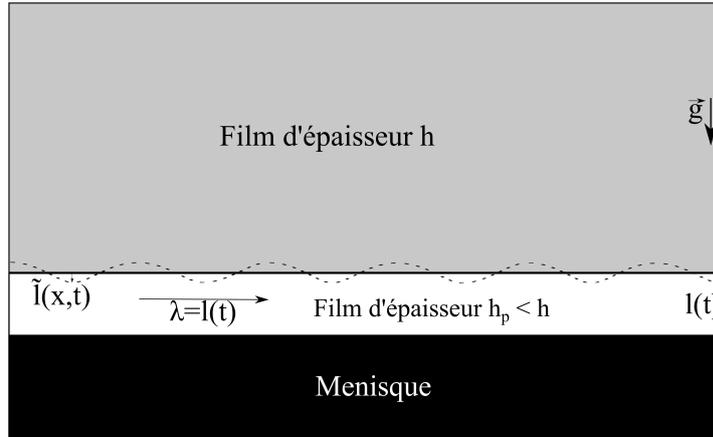


FIGURE 5.11 – Représentation schématique du système pour la modélisation de l'instabilité.

En reprenant la loi d'échelle 2.6 trouvée par Aradian *et al.* pour l'extension du pincement et en développant  $t_{\text{relax}} = \frac{3}{V^*} \frac{r^4}{h^3}$ , on trouve :  $l(t) \sim h \left( \frac{t}{\frac{\eta h}{\gamma}} \right)^{1/4}$ . Le taux de grossissement  $n_{\text{détach}}$  d'un mode est inversement proportionnel au temps caractéristique de développement  $\tau_{\text{détach}}$  de l'instabilité associée. Ce temps s'écrit, dans le cas où la viscosité de surface domine l'amortissement de l'instabilité :  $\tau_{\text{détach}} \sim \frac{\eta_s}{(h-h_p)\lambda\rho g}$ . Avec  $\lambda = l(\tau_{\text{détach}}) \sim h \left( \frac{\tau_{\text{détach}}}{\frac{\eta h}{\gamma}} \right)^{1/4}$ , on trouve finalement :

$$\tau_{\text{détach}} \sim \left( \frac{\eta_s \left( \frac{\eta h}{\gamma} \right)^{1/4}}{\rho g h^2} \right)^{4/5}, \quad (5.8)$$

avec l'approximation  $(h - h_p) \sim h$ , d'où :

$$l_0 = l(\tau_{\text{détach}}) = \left( \frac{\eta_s \gamma h^2}{\rho g \eta} \right)^{1/5}. \quad (5.9)$$

Nous avons effectué des mesures systématiques de  $l_0$  pendant le processus de drainage à RH=100 %. Les résultats bruts et moyennés sont représentés sur la figure 5.12. Les données moyennées sur cette figure sont là pour guider la lecture et sont effectuées en moyennant toutes les données expérimentales par intervalles de 100 nm en  $h$ . On voit que la correspondance entre le modèle et les données est raisonnable, moyennant un préfacteur de 4. Cette deuxième vision décrit donc bien nos données.

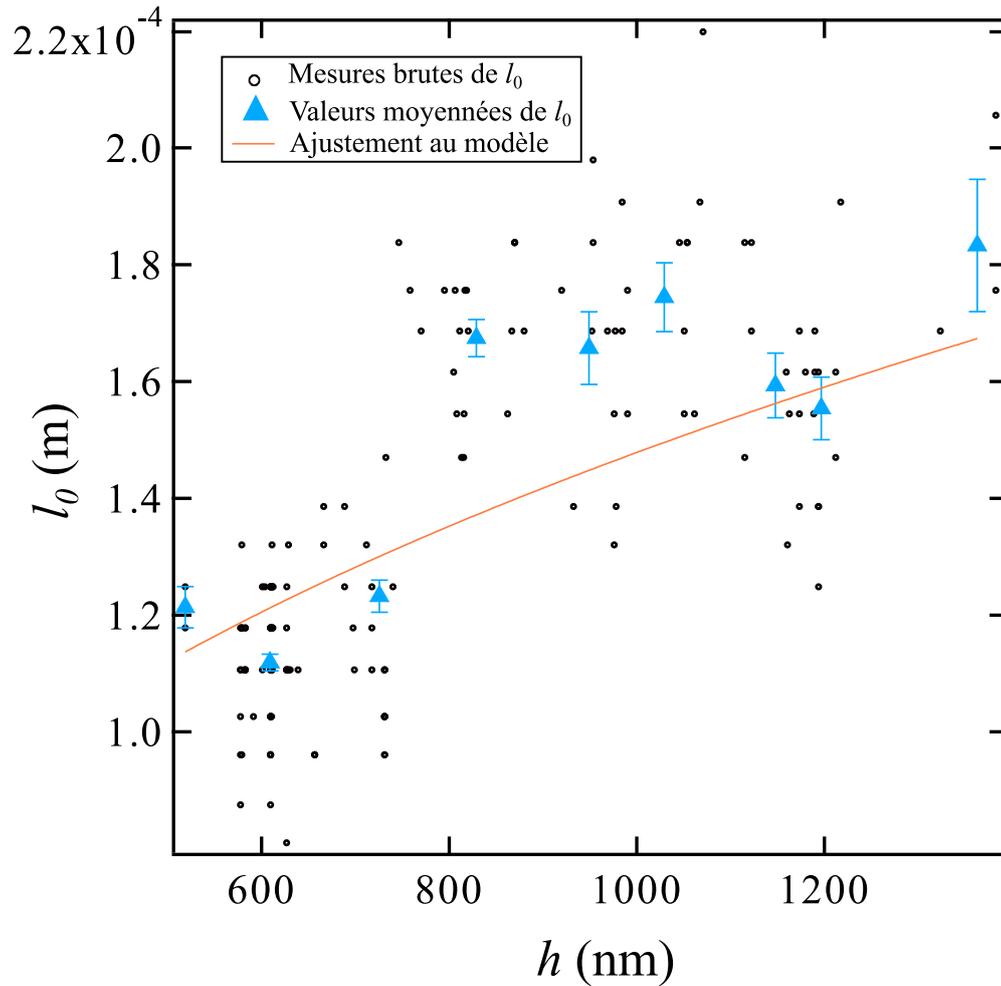


FIGURE 5.12 – Taille des patches mesurée en fonction de l'épaisseur du film pour une bulle de rayon  $R=11.3$  mm à  $RH=100\%$ . La ligne est un ajustement des données avec l'équation 5.9 et un préfacteur égal à 4.

### Synthèse du chapitre

- \* Nous avons étudié l'impact de la régénération marginale sur le drainage.
- \* Le résultat principal est que le drainage *est* la régénération marginale, c'est-à-dire qu'en atmosphère saturée, l'amincissement mesuré directement est égal à l'amincissement déduit des mesures de régénération marginale.
- \* Le rôle de la physico-chimie est encore peu clair :
  - La viscosité de surface extraite en comparant les vitesses de montée des patches au modèle proposé par l'équipe d'Isabelle Cantat est en accord avec la littérature.
  - Cette viscosité de surface permet une bonne description de la taille des patches en utilisant le modèle de Shabalina *et al.*.
  - Lorsque les surfaces sont très rigides, il n'y a plus de régénération marginale.
  - Il est difficile de contrôler suffisamment finement la physico-chimie pour observer une situation intermédiaire.
- \* Pour aller plus loin, il faudrait :
  - Éluclider le rôle de la physico-chimie.
  - Comprendre le couplage entre la régénération marginale et l'écoulement à travers le pincement.
  - Comprendre la création et la déstabilisation du pincement.

# Chapitre 6

## Impact d'ingrédients communs de sodas sur la stabilité des bulles de surface

Ce travail a été mené en étroite collaboration avec Yuan Fang, cadre scientifique chez PepsiCo R&D. Elle nous a fait parvenir les produits utilisés ainsi que certaines expériences de caractérisation de ces produits. Un contact régulier a permis en outre de discuter aux différentes étapes du projet : élaboration, résultats, analyse. Ce travail fait l'objet d'un article en cours de soumission. Les mesures de temps de vie ont été réalisées à l'aide du montage "chronobulles". J'ai réalisé le travail expérimental ainsi que l'analyse des résultats. Nous procéderons comme de coutume, en commençant par les matériaux et méthodes avant une présentation et une analyse des résultats puis une discussion.

### 6.1 Matériaux et méthode

#### 6.1.1 "Chronobulle" au plus proche d'un verre de soda

La mesure du temps de vie des bulles a été réalisée à l'aide du même montage que celui présenté à la section 4.1.1, aussi bien pour le montage, la mesure du temps de vie et de la taille des bulles que pour la régulation d'humidité. Cette dernière est fixée à 50% pour tout ce travail, le but étant d'étudier l'impact de la physicochimie, toutes choses égales par ailleurs. Sur le montage "chronobulle" en lui-même, la seule différence concerne l'injecteur. Il est cette fois constitué d'une aiguille en acier inoxydable plantée verticalement dans le joint en caoutchouc situé au bas de la cuve. Un tube de PTFE (polytétrafluoroéthylène, matériau hydrophobe) d'environ 1 cm de longueur et de diamètre intérieur 0,4 mm est planté en haut de l'aiguille, de façon à éviter le mouillage de l'injecteur. Il n'y a pas besoin d'une deuxième électrovanne en aval pour empêcher les bulles de grossir après l'injection. En effet, la sortie du tube de PTFE est située environ 1 cm sous la surface de la cuve, de façon à ce que les bulles, une fois injectées, se détachent et remontent à la surface. Cette technique d'injection permet une bonne monodispersité en ce qui concerne la taille des bulles, en plus de se rapprocher des conditions de consommation d'une boisson gazeuse où les bulles voyagent en ascension libre - par opposition à chute libre - avant d'arriver à la surface. La taille des bulles ainsi obtenue est millimétrique.

Un exemple de données brutes pour ces expériences est donné sur la figure 6.1. Le temps de vie mesuré des bulles est stable au cours du temps, c'est-à-dire sans tendance de

long terme, signe que le système mesuré est stable lui aussi. En outre, la taille des bulles est, elle aussi, stable avec dans le cas de cette expérience une valeur de  $R = 2,4 \pm 0,1$  mm.

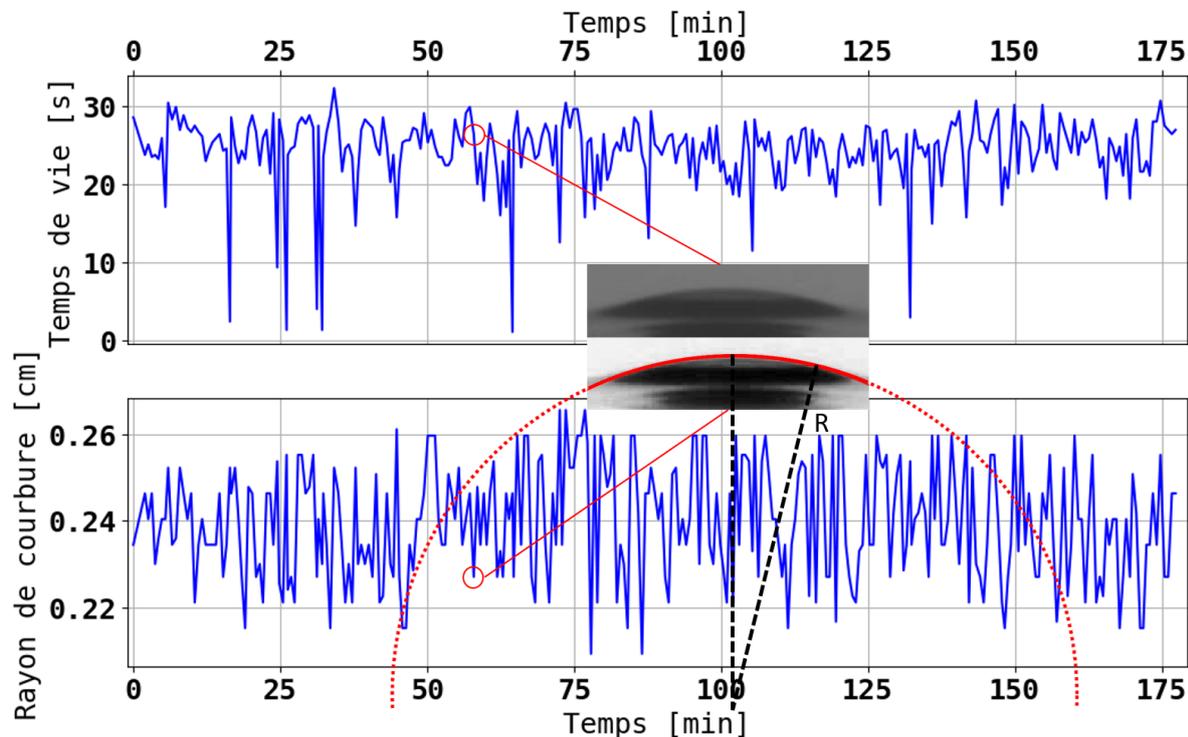


FIGURE 6.1 – Exemple de données brutes de l'expérience "chronobulle" pour des petites bulles formées dans une solution de Reba 97 avec une humidité ambiante de 50 %. Le graphique du haut représente le temps de vie mesuré des bulles les unes après les autres au cours de l'expérience. Le graphique du bas montre la taille mesurée des bulles selon la méthode expliquée dans la section 4.1.2.2. La photo du haut est une photo sans traitement. Celle du bas est la bulle traitée avec en trait rouge plein la calotte détectée par la routine puis en pointillé la représentation schématisée du cercle correspondant pour comprendre la mesure de  $R$ , le rayon de courbure de la calotte sphérique.

Nous mesurons plusieurs centaines de bulles pour chaque expérience. Pour nettoyer la cuve entre chaque expérience, on peut rincer le système sans avoir à ouvrir l'enceinte de confinement *via* l'entonnoir qui permet de remplir comme de vider. On utilise une pipette pour évacuer le liquide résiduel au fond de la cuve, grâce aux gants et un contenant situé dans l'enceinte. On effectue trois rinçages à l'eau ultrapure puis un rinçage avec la prochaine solution d'intérêt, avant de remplir la cuve. Comme nous le verrons plus loin, nous avons également utilisé des produits antimoussants qui sont des émulsions d'huile dans l'eau. L'expérience a montré que, quelque soit le nombre de rinçages ainsi effectués, le temps de vie mesuré, par exemple pour des solutions de glycosides de stéviol, s'en trouve biaisé. Le nettoyage avant une nouvelle série d'expériences consiste alors à ouvrir l'enceinte nettoyer l'ensemble entonnoir tuyau cuve avec du liquide vaisselle, à rincer abondamment, à vérifier que les bulles mesurées par la suite avec de l'eau pure sont tout à fait instables puis à remettre en place la régulation d'humidité dans l'enceinte avant de refaire une mesure.

### 6.1.2 Propriétés chimiques des produits testés

L'objectif de ce travail est d'étudier l'impact que peuvent avoir différents ingrédients sur la stabilité de bulles de surface. Nous travaillons en particulier avec différentes molécules, dont le nom générique est glycosides de stéviol, extraites de la stévia (voir section 1.1.2). Plus spécifiquement, les produits utilisés dans cette étude sont des produits commerciaux issus de l'entreprise PureCircles, l'un des leaders mondiaux de ce marché en pleine croissance. Les produits labellisés Reba97 et Reba99 correspondent à la molécule rébaudioside A, avec une pureté garantie par le fournisseur respectivement de 97% et 99%. SG95 correspond à un mélange classique, dont on ne connaît pas précisément les proportions, de stéviolside et de rébaudioside A. Le saccharose est acquis auprès de Sigma Aldrich (S0389, Grade GC, pureté supérieure à 99,5%). Les représentations de Cram du saccharose, de la stéviolside et de la rébaudioside A sont données sur la figure 6.2.

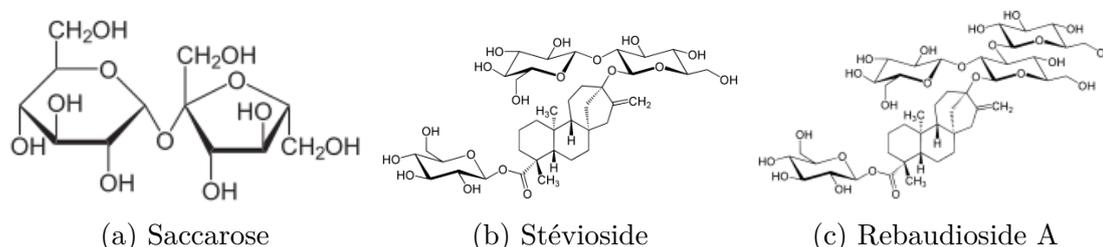


FIGURE 6.2 – Représentations de Cram des molécules sucrantes utilisées.

Par ailleurs, pour se rapprocher encore des conditions de consommation réelles, deux additifs sont ajoutés à toutes les préparations : de l'acide citrique (E330) pour acidifier et du benzoate de sodium (E211) qui, en présence d'un acide, se décompose lui-même en acide benzoïque qui est absorbé dans les cellules, abaissant ainsi le pH intracellulaire, ce qui inhibe le grossissement et la prolifération des champignons et bactéries [134] : c'est un conservateur.

En plus des effets relatifs des glycosides de stéviols et du saccharose, nous testons aussi les performances d'un antimousse commercial (SAG 730, Momentive Performance Material) sur le temps de vie des bulles. Ce produit est une émulsion (dispersion de gouttelettes d'huile dans un milieu aqueux), à base d'huile silicone mélangée à des particules de silicones et stabilisée à l'aide de polysorbates qui servent de tensioactif. Ce produit est conforme à la législation en vigueur pour la consommation de biens alimentaires dans les trois plus grands marchés de consommation intérieure que sont la Chine, le marché unique européen et les États-Unis. Pour comprendre le fonctionnement d'un antimousse on peut se référer à la thèse de Remy Mensire [135] ou à la revue de Nikolaï Denkov [136].

Enfin, des agents de saveur volatils ont également été testés. Il s'agit de molécules (esters le plus souvent) ayant des saveurs ou des parfums particuliers (en l'occurrence citron vert et pomme) que l'on dissout dans des solvants binaires composés de propylène glycole d'une part pour la solubilité des arômes, la stabilité du mélange et parce que c'est un composé inodore et d'éthanol d'autre part parce qu'il est volatile. Ces produits sont reçus tels quels, ils sont donc sous forme liquide.

### 6.1.3 Protocole pour la préparation des solutions

**Choix des concentrations** Toutes les concentrations sont données en fraction massique [wt%], soit :  $c_{\text{produit}} = \frac{m_{\text{produit}}}{m_{\text{total}}}$ . Notons tout de même que lors des discussions, à

propos des produits que l'on utilise en faible quantité, nous parlons souvent en parties par million [ppm]. Les concentrations utilisées sont choisies pour être représentatives de celles qu'on trouve dans un soda. On a ainsi pour les solutions de saccharose 10 wt% de saccharose et pour les édulcorants 0,03 wt% (300 ppm). On voit que le facteur 300 entre ces deux concentrations correspond au rapport des deux pouvoirs sucrants (voir section 1.1.2). L'acide citrique est ajouté à 0,13 wt% (1 300 ppm) et le benzoate de sodium 0,012% (120 ppm) dans toutes les solutions. Comme ce dernier est plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque en lequel il se décompose en milieu acide, il est plus rapide en théorie de commencer par ajouter le benzoate de sodium, d'attendre qu'il se dissolve, puis d'ajouter l'acide citrique par la suite. En pratique, les quantités sont suffisamment faibles pour ajouter tous les produits puis les placer sous agitation pendant 5 à 10 minutes pour obtenir une solution homogène. Pour les arômes la concentration est de 0,03% (300 ppm) et les concentrations en antimousse seront variées entre 0,00001% (0,1 ppm) et 0,005% (50 ppm).

**Préparation des solutions** La masse totale des solutions préparées est de 500 g. Toutes les solutions sont préparées à l'aide de balances pour contrôler la concentration. Pour les masses solides faibles (édulcorants, acide citrique et benzoate de sodium) nous utilisons un sabot de pesée à l'aide d'une spatule à usage unique pour chaque produit. Sur une balance de précision (Ohaus Pioneer PA 214) nous pesons successivement chaque produit en faisant la tare entre chaque pesée. Une fois les petites masses prélevées, nous versons le contenu du sabot dans un flacon en verre avec lequel on a préalablement fait la tare sur une balance moins précise (Kern 440-47N) puisque l'échelle de mesure de la balance de précision (210 g) est inférieure au poids total des solutions (500 g + le poids du flacon). Dans le cas du saccharose, la balance Kern est utilisée pour les deux pesées. Nous complétons ensuite avec de l'eau ultrapure (résistivité de 18,2 M $\Omega$ m) jusqu'à obtenir la masse totale. Nous ajoutons ensuite un agitateur magnétique, nous bouchons, puis nous plaçons sous agitation magnétique pendant 10-15 minutes.

**Filtration** Nous verrons à la section suivante que nous devons filtrer les solutions de saccharose. Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, nous filtrons donc toutes les solutions à l'aide d'une fiole à vide, parfois appelée fiole Büchner, qui présente un orifice au sommet duquel est introduit un joint en caoutchouc et un Büchner à proprement parler, parfois aussi appelé poreux en chimie. La fiole à vide est connectée à une pompe à vide, ce qui permet de créer une dépression qui facilite la filtration. Une membrane en cellulose (Sigma Aldrich GSTF14250) de taille caractéristique de pores de 0,22  $\mu$ m est déposée sur le Büchner. La solution est ensuite versée doucement en appliquant le vide dans la fiole, filtrée sur la membrane puis le filtrat est récupéré à la fin de la manipulation.

Les antimousses et les agents de saveur sont ajoutés après filtration. On prélève ces produits à l'aide d'une micropipette, on le met directement dans un flacon vide avec lequel on a préalablement fait une tare sur une balance de précision et une balance moins précise. Une fois la petite masse prélevée, on complète ensuite la masse du flacon avec le filtrat jusqu'à obtenir la concentration cible. Pour les concentrations très faibles (inférieure à 100 ppm), on procède par dilution (successives si nécessaire). Il faut bien remuer manuellement les antimousses avant le prélèvement de façon à homogénéiser des produits qui sont des émulsions. Quand la solution est terminée, on bouche le flacon et on scelle avec du parafilm "M" car les solutions sont préparées à Orsay et caractérisées à Champs-sur-Marne.

### 6.1.4 Zoom sur le saccharose

**Pureté du saccharose** De façon assez similaire à ce qui a pu se passer avec le TTAB (voir section 4.1.4), nous avons fait face à des problèmes de reproductibilité sur la mesure du temps de vie des bulles avec le saccharose. Le produit utilisé dans un premier temps provenait de chez Sigma-Aldrich (81400, grade HPLC, pureté  $\geq 99\%$ ). Un premier niveau de caractérisation de l'interface et de son évolution dans le temps est la mesure la tension de surface.

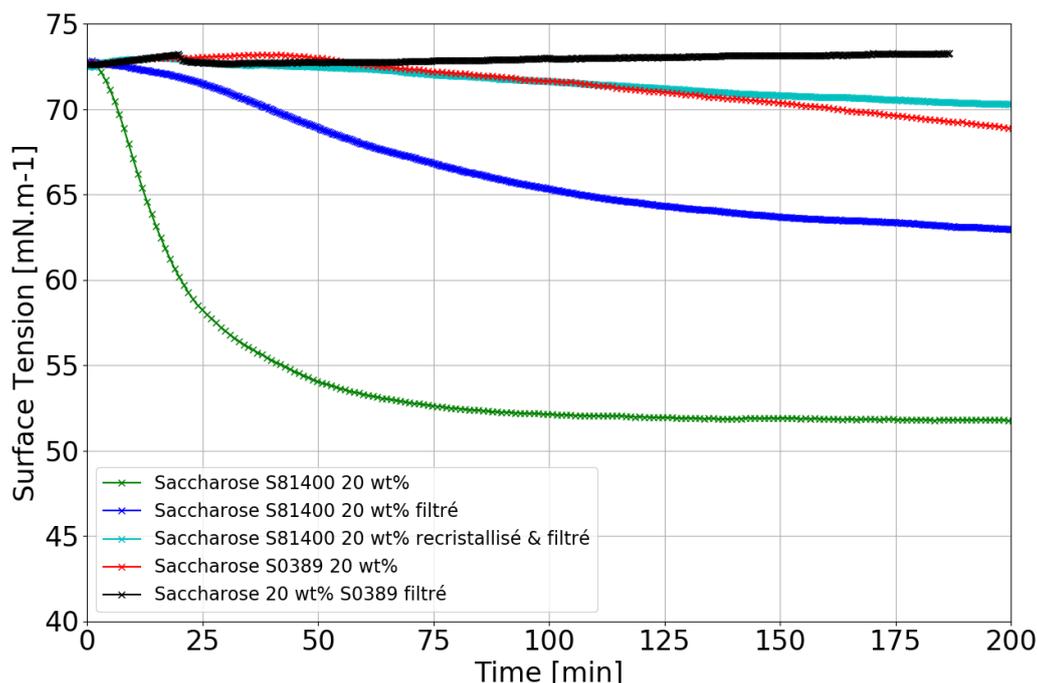


FIGURE 6.3 – Évolution temporelle de la tension de surface de solutions de saccharose de concentration 20 wt% pour différents produits bruts et protocoles de préparation des solutions. La mesure est effectuée avec la méthode Du Nouÿ-Padday (voir annexe A).

La figure 6.3 représente cette évolution, mesurée à l'aide de la méthode Du-Nouÿ-Padday (voir annexe A). On voit que pour le saccharose reçu initialement, on observe une lente dérive de la tension de surface, signe que des impuretés tensioactives s'adsorbent progressivement sur l'interface. nous avons par la suite tenté une filtration selon le protocole décrit dans la section précédente, et le résultat de la mesure apparaît sur cette même figure. Une dérive plus tardive, plus lente et qui semble tendre vers une valeur plus élevée de la tension de surface est observée, autant d'indices que la concentration d'impuretés a baissé sans pour autant être nulle. Nous avons tenté une recristallisation. La cristallisation est une méthode très utilisée dans l'industrie puisque aussi bien dans le cas de la betterave que celui de la canne à sucre, l'extraction du saccharose se fait par dissolution à chaud puis par cristallisation du produit. On dissout progressivement du saccharose (environ 74 g) dans 20 g d'eau en chauffant, comme décrit dans Laos *et al.* [137]. La solution bout à 106,7 °C et nous laissons alors l'échantillon refroidir à température ambiante. Quelques jours plus tard nous récupérons les cristaux et nous les rinçons avec un solvant inerte et volatil, du diéthyl éther.

Une solution est préparée et filtrée avec les cristaux après séchage et on observe là aussi sur la figure 6.3 un signal indiquant une concentration d'impuretés moindre encore que dans le cas où seule une filtration a été opérée. Cette opération a été effectuée comme un test, un meilleur protocole devrait faire intervenir des poussières inertes comme sites de nucléation de façon à obtenir plus de cristaux, plus petits, réduisant ainsi la cinétique réactionnelle et ainsi la probabilité d'encapsuler les impuretés qu'on veut garder dans le solvant.

Ce protocole étant cependant laborieux, nous avons dans le même temps acheté un saccharose plus pur, toujours chez Sigma-Aldrich (S0389) dont nous avons également mesuré la tension de surface dynamique. Nous voyons sur la figure 6.3 que le produit reçu tel quel présente encore une baisse de sa tension de surface, tandis que le produit filtré présente le comportement typique d'une solution pure (le pallier à  $t \sim 25$  minutes est un artefact) : une montée progressive de la tension de surface, que l'on attribue à l'évaporation qui, à mesure qu'elle fait baisser le niveau dans la cuve de mesure, abaisse la poussée d'Archimède qui introduit une baisse artefactuelle de la tension de surface mesurée. Il est donc utile de filtrer la solution de saccharose.

Afin d'avoir un protocole similaire, nous avons donc décidé de filtrer toutes les solutions comme on l'a décrit dans la section précédente. Ce comportement du saccharose commercial a suscité un vif intérêt chez nos partenaires de PepsiCo.

**Remarque sur la tension de surface du saccharose** La molécule de saccharose, représentée sur la figure 6.2a est entourée de sites potentiellement attracteurs (les groupes hydroxyles) ou répulseurs (les atomes d'oxygène) d'électron.<sup>1</sup> La molécule de saccharose trouve donc dans l'eau un environnement très favorable, aussi peut-on dissoudre jusqu'à deux kilogrammes de saccharose dans un kilogramme d'eau à 25 °C [141]. Du fait, en particulier, d'une importante contribution des interactions de type liaisons H entre molécules de saccharose dissoutes dans l'eau, l'énergie de cohésion du saccharose en milieu aqueux est significativement plus importante que celle de l'eau (environ 30% plus élevée pour une solution de concentration 55 wt% de saccharose à 20 °C) [142]. Conformément au lien entre tension de surface d'une solution et énergie de cohésion en volume (voir section 2.1.1), on devrait alors avoir une tension de surface elle aussi beaucoup plus importante. Les mesures rapportées montrent cependant une élévation faible, de l'ordre du  $\text{mN.m}^{-1}$  [143, 144]. Ce résultat est interprété par Docoslis *et al.* [142] comme le résultat de la répulsion des molécules de saccharose à l'interface, à l'origine d'une zone de déplétion qui abaisse localement l'énergie de cohésion de la solution et la rapproche, ainsi que la tension de surface, de celle de l'eau. Aroulmoji *et al.* [144] font des mesures d'ellipsométrie dont ils obtiennent une bonne interprétation en se fondant sur l'existence de cette zone de déplétion.

## 6.2 Résultats

Le tableau 6.1 résume les résultats obtenus en termes de taille moyenne des bulles et des paramètres d'ajustement pour les distributions, qui seront discutés plus loin. On voit

---

1. La dénomination de cet effet se trouve dans la littérature sous la forme composante acide base de Lewis de la tension de surface, mais on est ici dans la situation conceptuelle de la liaison H, qui est une liaison non covalente. La raison de cette dichotomie provient du jargon utilisé par les chercheurs qui calculent l'énergie de cohésion de mixtures binaires voire d'ordre supérieur (ternaire, ...) [138–140] : ils parlent, en effet, de composante acide base de Lewis pour prendre en compte l'énergie associée à la déportation d'un électron depuis un atome faiblement électronégatif vers un atome fortement électronégatif.

notamment que les tailles de bulles sont raisonnablement proches d'une série à l'autre et que les écarts-types autour des valeurs moyennes pour une série donnée sont faibles. Chaque taille moyenne permet en particulier de considérer que la gravité est négligeable et que l'on peut approximer le rapport entre le périmètre du ménisque et de la surface de la calotte par l'expression 2.4 :  $\frac{P}{S} \sim \frac{l_c}{R^2}$ , où  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  est la longueur capillaire.

Solution	n	Rayon moyen [mm]	Écart-type Rayon [mm]	$\mu$ [s]	Écart-type temps de vie [s]
Saccharose	575	2,89	0,17	13,60	no applicable
Reba97	305	2,40	0,13	25,90	2,73
Reba99	338	2,51	0,014	23,96	2,42
SG95	199	2,24	0,015	25,30	2,60
Reba97 + antimousse 0,1 ppm	306	2,33	0,06	8,69	4,31
Reba97 + antimousse 1 ppm	313	2,13	0,01	2,34	0,85
Reba97 + antimousse 50 ppm	103	2,51	0,15	1,32	0,29
Reba97+arôme pomme	423	2,43	0,013	20,33	2,73
Reba97+arôme citron vert	304	2,41	0,010	20,83	3,47

TABLE 6.1 – Tableau récapitulatif des mesures de temps de vie

Les tensions de surface dynamiques mesurées sont représentés sur la figure 6.4. On voit que les édulcorants ont des propriétés tensioactives puisque la tension de surface mesurée est systématiquement plus faible que dans le cas de l'eau ou du saccharose (figure 6.3). On peut comprendre cet effet en regardant la structure des molécules en question (figure 6.2). Le groupement stéviol, qu'ont en commun toutes ces molécules appartient à la famille des diterpènes et est hydrophobe [145]. Les glycosides qui entourent le stéviol sont des groupes glucose et sont eux hydrophiles car les nombreux groupes hydroxyles qui les entourent forment des liaisons hydrogène en milieu aqueux. Ce sont donc des molécules amphiphiles. En revanche la nature précise de ces molécules, en particulier le nombre de groupes glucoses n'a pas d'incidence notable sur les valeurs mesurées. De même, l'ajout d'agents de saveurs ou d'émulsions antimoussantes n'ont pas d'impact significatif sur cette mesure.

Afin d'extraire de ces mesures une valeur de la tension de surface  $\gamma$  qui sera utilisée dans la discussion, nous avons décidé de moyenniser les mesures effectuées entre le début de la mesure et 25s, valeur représentative du temps de vie typique des bulles. Les résultats, ainsi que la méthode de mesure utilisée au cas par cas sont résumés dans le tableau 6.2.

La dernière caractérisation expérimentale que nous avons effectuée sur certaines solutions est la mesure du flux d'évaporation, dont la mesure est détaillée dans la section 3.1.4. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure 6.5. Les valeurs de  $F$  données dans la légende correspondent à la valeur de la pente de la fonction  $\Delta m = f(t)$  et donc au flux d'évaporation total dans la boîte de pétri.

Les résultats sur le temps de vie des bulles sont présentés sous la forme de distributions de temps de vie. Le nombre de classes  $N_{\text{classe}}$  est toujours égal à 100, pour une largeur de distribution, l'axe des abscisses, allant de 0 à 50 s. Le nombre  $n$ , assigné dans la légende à une distribution donnée, correspond à l'effectif total de cette distribution, soit au nombre de bulles. Les densités de probabilité (axe des y) sont normalisées, ce qui signifie par définition que l'intégrale vaut 1. Dans notre cas discret, en notant  $N_i$  l'effectif de la classe  $i$  et  $dt$  la largeur de cette classe, égale à 0.5 s, on a  $p_i(t_i) = \frac{N_i}{n dt}$ , où  $t_i$  est un intervalle

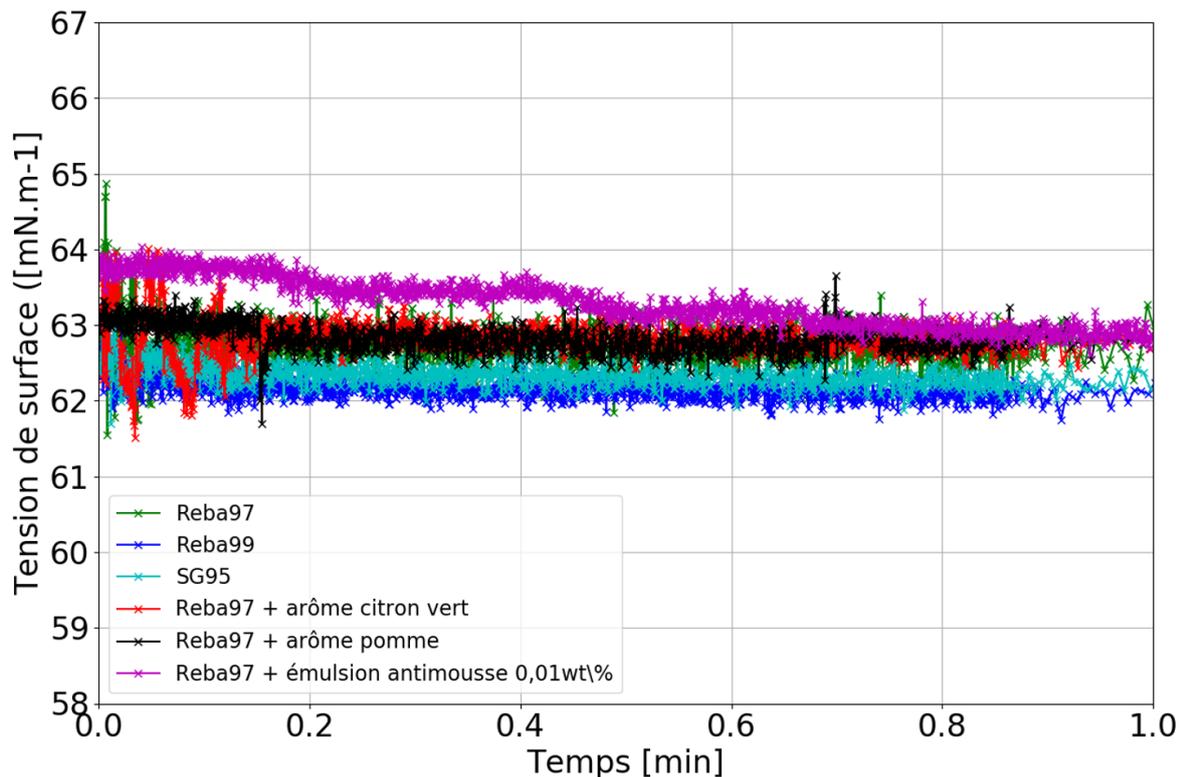


FIGURE 6.4 – Évolution temporelle de la tension de surface de solutions à base de glycosides de stéviol. La mesure est effectuée avec la méthode Du Noüy-Padday ou le tracker (voir annexe A pour les détails de la mesure et le tableau 6.2 pour savoir quelle méthode est appliquée au cas par cas.)

Solution	Méthode	Moyenne [mN.m <sup>-1</sup> ]	Écart-type [mN.m <sup>-1</sup> ]
Eau	Du Noüy-Padday	72,05	0,06
Saccharose [10 wt%] (sans conservateurs)	Du Noüy-Padday	72,30	0,5
Reba 97	Tracker	62,7	0,3
Reba 99	Tracker	62,2	0,2
SG 95	Tracker	62,4	0,3
Reba 97 + arôme pomme	Tracker	62,9	0,2
Reba 97 + arôme citron vert	Tracker	62,9	0,3
Reba 97 + Antimousse [0.01 w%]	Tracker	63,6	0,2

TABLE 6.2 – Valeur des tensions de surface des différentes solutions utilisées pour l'analyse.

de temps donné et  $p_i(t_i)$  est la densité de probabilité. Le condition de normalisation se traduit par :  $\sum_{i=1}^{N_{\text{classe}}} p_i(t_i) dt = 1$ .

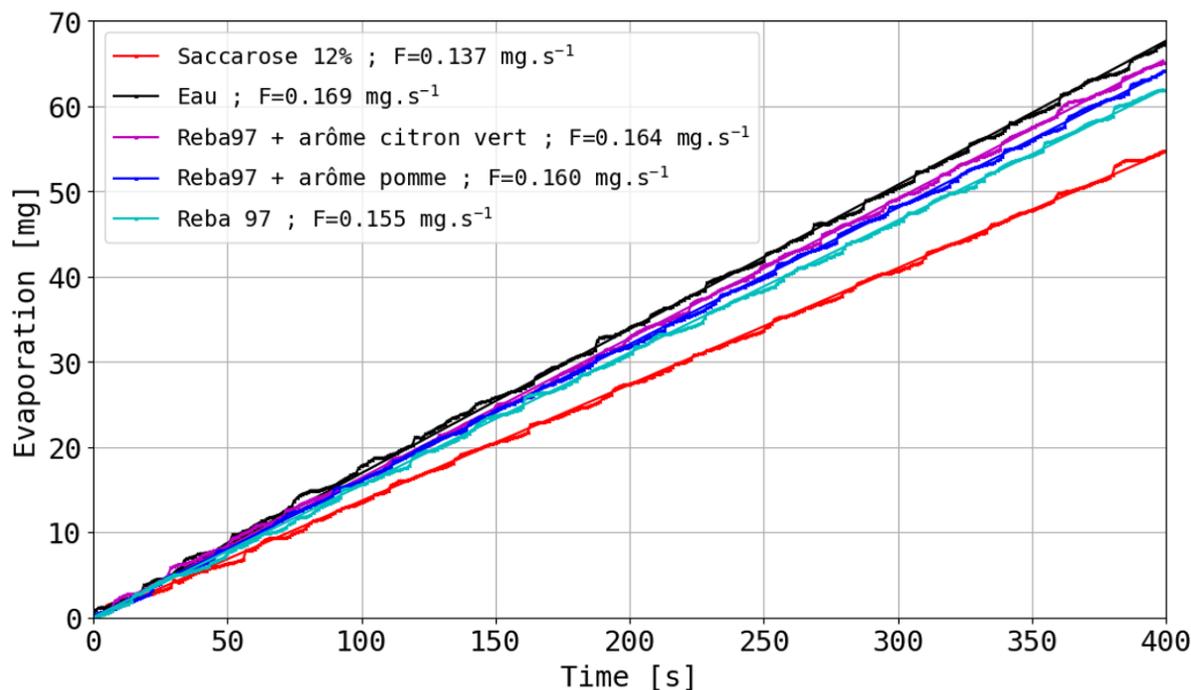


FIGURE 6.5 – Perte de masse cumulée par évaporation en fonction du temps pour une solution de saccharose 12wt%, de Reba97 0.03wt% et d'eau, selon la méthode développée dans la section 3.1.4. Les valeurs de  $F$  données dans la légende correspondent à la valeur de la pente de la fonction  $\Delta m = f(t)$  et donc au flux d'évaporation total dans la boîte de pétri.

### 6.2.1 Comparaison du temps de vie des bulles entre le saccharose et différents glycosides de stéviol

Les distributions de temps de vie pour des solutions contenant du saccharose à 10 wt% et des édulcorants à base de glycosides de stéviol à 0,03% sont représentées sur la figure 6.6. Deux conclusions peuvent être déduites à partir de ces résultats bruts. (i) Le temps de vie des bulles est plus long dans le cas des édulcorants que dans celui du saccharose, en dépit d'une concentration plusieurs centaines de fois inférieure. Ce résultat est en accord qualitatif avec l'expérience qui constitue le point de départ de ce travail de thèse, présentée dans la section 1.2.1. (ii) De plus, on peut observer que les propriétés physico-chimiques précises des glycosides de stéviol n'ont pas d'impact significatif sur la durée de vie des bulles, de même que la pureté des produits utilisés. La différence entre la molécule de stévioloside et celle de rébaudioside A réside dans le groupe de type glucose supplémentaire que l'on retrouve sur la deuxième par rapport à la première. De même, aucune différence notable n'est mesurée entre du rébaudioside A de pureté 97% ou de pureté 99% (ceci peut être dû à la filtration).

Pour mieux comprendre la différence quantitative entre la stabilité des bulles dans le cas des édulcorants et dans celui du saccharose, des mesures de tension de surface des solutions contenant des édulcorants ont été effectuées (figure 6.4). La présence de molécules tensioactives, et leur dynamique, conditionne la possibilité pour un film d'être stable et nous avons donc là une explication qualitative pour la plus grande stabilité des bulles formées avec ces produits.

Deux autres paramètres qui peuvent intervenir dans le problème de la stabilité des

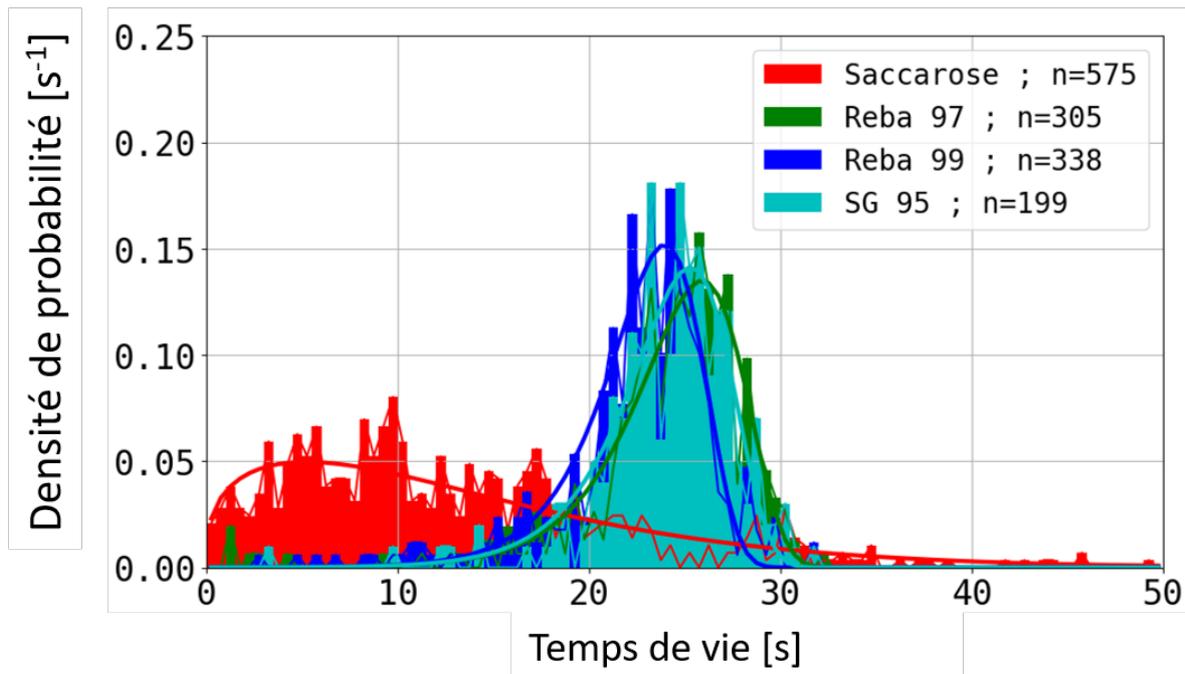


FIGURE 6.6 – Distributions de temps de vie mesurées pour des solutions de saccharose à 10wt% et les glycosides de stéviols à 0,03wt%. L’humidité dans l’enceinte de mesure est réglée à 50% et toutes les bulles ont un rayon de l’ordre de 2 mm.

bulles sont altérés dans le cas du saccharose en comparaison avec les édulcorants. La viscosité d’une solution de saccharose à 10 wt% est environ 25% plus importante que celle de l’eau [146] correspondant aux solutions avec édulcorant car la concentration y est très faible. Puisqu’une viscosité plus importante a comme effet de ralentir le drainage et donc d’augmenter le temps de vie de la bulle, ce paramètre ne peut expliquer nos observations. De plus, l’ajout de saccharose peut significativement réduire le taux d’évaporation par rapport à l’eau. Pour vérifier l’importance de ce paramètre, nous avons effectué une mesure de la perte de masse dans une boîte de pétri en atmosphère contrôlée en humidité pour les solutions d’intérêt (section 3.1.4). Les résultats bruts sont affichés sur la figure 6.5. Là encore, le taux d’évaporation mesuré, légèrement inférieur à celui d’une solution de Reba97, joue plutôt dans le sens d’une bulle plus stable, contraire donc à ce que nous observons. Notons aussi que la densité d’une solution de saccharose à 20°C est environ 3% plus importante que celle de l’eau [147], ce qui va dans le bon sens mais est insuffisant pour expliquer les observations, en particulier au regard de la viscosité.

**Temps de vie moyen** Nous pouvons nous appuyer sur le travail de Poulain *et al.* [28], qui formule une prédiction sur le temps de vie de petites bulles. La loi de drainage est celle de Lhuissier *et al.* [18], pour laquelle le gradient de pression capillaire à travers le pincement constitue le moteur de l’écoulement. La vitesse typique du fluide à travers ce pincement s’écrit :  $V = \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{h}{R}\right)^{3/2}$  (section 2.2.3.1). En intégrant la conservation de la masse avec prise en compte de l’évaporation (équation 4.5), on trouve :

$$\tau_{\text{film}} \approx \tau_{\text{évap}} \int_0^\infty \frac{d\tilde{h}}{1 + \tilde{h}^{5/2}} \sim 1,23\tau_{\text{évap}}, \quad (6.1)$$

où  $\tilde{h} = \frac{h}{h_c}$  avec  $hc = R \left( \frac{RJ\eta}{l_c \rho_{\text{liq}} \gamma} \right)^{2/5}$  l'épaisseur du film pour laquelle l'amincissement dû au drainage est égal à l'amincissement dû à l'évaporation et  $\tau_{\text{évap}} = \frac{\rho_{\text{liq}} hc}{J}$ . L'intégrale dans l'équation 6.1 n'est pas soluble analytiquement mais on peut l'évaluer numériquement en faisant varier d'une part le nombre d'itérations et d'autre part la borne supérieure (on s'est arrêté à  $10^8$  itérations et une borne supérieure de  $10^6$  avec une différence relative de moins de 1% pour une multiplication par 10 du nombre d'itérations et/ou de la borne supérieure) jusqu'à avoir un résultat qui ne change presque plus. On a donc  $\tau_{\text{film}} \sim 1.23R \left( \frac{\rho_{\text{liq}}}{J} \right)^{3/5} \left( \frac{R\eta}{l_c \gamma} \right)^{2/5}$ .

Pour calculer  $\tau_{\text{film}}$ , nous avons utilisé les valeurs mesurées de  $\gamma$  répertoriées dans le tableau 6.2, une viscosité de  $10^{-3}$  Pa.s pour toutes les solutions sauf celle de saccharose pour laquelle nous prenons  $1.26 \times 10^{-3}$  Pa.s [146] et une densité de  $1000 \text{ kg.m}^{-3}$ , sauf pour le saccharose où l'on prend  $1030 \text{ kg.m}^{-3}$  [147]. Pour le taux d'évaporation, nous nous appuyons sur l'analyse présentée dans la section 4.2 et utilisons un taux d'évaporation dans la limite convective. En faisant l'hypothèse que les différences de flux de masse totaux, mesurés dans une boîte de pétri, sont imputables à des différences d'activité chimiques, on peut estimer le taux d'évaporation massique local  $J$  par la formule :  $J_{\text{solution}} = J_{\text{eau}} \frac{F_{\text{solution}}}{F_{\text{eau}}}$ . La valeur de  $J_{\text{eau}}$ , calculée avec l'équation 2.44 pour  $r \sim r_{\text{bain}}$ , avec  $r$  la coordonnée radiale et  $r_{\text{bain}}$  le rayon du bain est de  $3,64 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Les flux totaux  $F$  sont donnés dans la légende de la figure 6.5.

Sur la table 6.3 figure une comparaison entre le résultat de ce calcul et le paramètre de position qui permet le mieux de caractériser nos résultats, tel qu'il est défini au paragraphe suivant. Seul le résultat pour Reba 97 est présenté ici car aussi bien les paramètres du calcul que les valeurs expérimentales sont sensiblement les mêmes pour les autres glycosides de stéviol testés. Dans le cas du saccharose, le temps de vie ainsi estimé donne une valeur environ deux fois trop importante. Ce modèle donne en revanche une meilleure estimation pour le temps de vie dans le cas du Reba97. Dans ce deuxième cas, la différence entre la valeur expérimentale et théorique est probablement imputable à notre estimation de  $J$ , qui est estimé *via* une loi d'échelle et non une formule analytique.

Solution	$\mu$ [s]	$\tau_{\text{film}}$ [s]
Sucrose	12,5	24,1
Reba97	25,9	16,6
Reba97+Apple Flavor	20,33	16,6
Reba97+Lime Flavor	20,83	16,1

TABLE 6.3 – Comparaison des valeurs représentatives des temps de vie expérimentaux avec  $\tau_{\text{film}}$ .

**Distributions** Une meilleure appréciation qualitative de ces résultats peut être inférée à partir de l'analyse de la forme des distributions observées. Dans le cas des édulcorants qui, étant tensioactifs, confèrent une stabilité à l'interface, les distributions sont assez resserrées autour d'une valeur d'environ 25 s. Aucune bulle n'a été mesurée significativement au-delà de cette valeur. En revanche, certaines bulles, pour toutes ces distributions, sont mesurées avec des temps de vie beaucoup plus courts. La valeur de 25 s peut alors s'interpréter comme un maximum déterministe pour l'amincissement, auquel s'ajoute une contribution stochastique, qui peut être dû au processus de nucléation ou simplement à la mesure. Cette

observation est caractéristique de films minces et même si le processus à l'œuvre dans ces éclatement précoces est encore mal compris. Gilet *et al.*, dans un travail non publié mais disponible sur arXiv [104] ont proposé une distribution de type valeur maximum pour représenter ces données. Cette distribution a deux paramètres :  $\mu_m$ , paramètre de position qui donne une information sur la valeur maximale autour de laquelle la plupart des données se trouvent et  $\sigma$ , un paramètre de dispersion. L'expression correspondante est donnée par :

$$E(t) = \frac{1}{\sigma} \exp \frac{t - \mu_m}{\sigma} \exp \left( - \exp \frac{t - \mu_m}{\sigma} \right). \quad (6.2)$$

Le cas du saccharose est qualitativement très différent. On observe en effet un grand nombre de bulles qui éclatent assez rapidement mais une queue de distribution qui se prolonge très loin au-delà d'un temps de vie moyen ou médian, indiquant une forte composante stochastique dans le processus. Lhuissier *et al.* [18] puis d'autres auteurs par la suite [43, 104] proposent une distribution de type Weibull dans le cas de bulles d'eau "sale". Cette distribution contient elle aussi deux paramètres : un paramètre de forme,  $\alpha$  et un paramètre d'échelle  $\mu_w$ , qui est relié au temps de vie moyen que l'on note ici  $\tau_m$ . L'expression générale de cette loi est :

$$W(t) = \alpha \frac{t^{1-\alpha}}{\mu_w^\alpha} \exp - \left( \frac{t}{\mu_w} \right)^\alpha, \quad (6.3)$$

En se basant sur une analyse des cellules de régénération marginale au cours du processus de drainage et sur l'hypothèse que le processus de nucléation du trou se produit systématiquement dans l'une de ces cellules, les auteurs trouvent analytiquement  $\alpha = 4/3$  et  $\mu_w = \frac{\tau_m}{0,92}$ .

La distribution 6.2 a été ajustée sur les résultats pour les édulcorants et la distribution 6.3 sur ceux du saccharose. Les résultats sont globalement bien représentés par cette approche. Les valeurs des paramètres d'ajustement des distributions sont données dans le tableau 6.1.

Notre interprétation est la suivante. Dans le cas des édulcorants, qui sont tensioactifs, le comportement observé est cohérent avec la vision de Poulain *et al.* [28] pour des systèmes similaires, pour lesquels le temps de vie maximum est déterministe et gouverné par le drainage et l'évaporation. Dans le cas du saccharose, le temps de vie est plus court et beaucoup plus dispersé et la distribution de type Weibull représente bien les données. Dans ce deuxième cas, l'épaisseur du film à la rupture est probablement en moyenne plus importante, de l'ordre du micromètre, comme l'observe Lhuissier *et al.* [18] sur des bulles d'eau. Une façon de comprendre ce résultat est la présence de poussières qui s'adsorbent à l'interface et conduisent à la rupture [43]. Ce mécanisme a d'autant plus de chance de se produire que la tension de surface de la solution est élevée, ce qui est dont cohérent avec nos résultats pour le saccharose.

Nous nous penchons maintenant sur l'impact des émulsions antimoussantes sur la stabilité des bulles uniques. Pour ce faire, nous avons sélectionné un seul édulcorant, le Reba97 pour deux raisons : nous avons de grandes quantités à disposition et ce produit se présente sous la forme d'une poudre blanche tandis que le Reba99, probablement du fait d'un processus de purification différent, se présente sous la forme de granules, ce qui induit une moins bonne précision sur la mesure de la masse lors de la phase de préparation des solutions et donc sur la concentration finale.

### 6.2.2 Influence des antimoussants

Les résultats sur les mesures de temps de vie sont représentés sur la figure 6.7. Précisons que la hauteur de barre mesurée au-dessus de 1 n'est pas en contradiction avec le fait que les distributions sont normalisées puisque, comme précisé plus haut, la largeur des barres de l'histogramme est de 0,5 s. Conformément à ce qui est attendu, la stabilité des bulles est nulle dans les limites de détection de l'expérience pour une concentration relativement élevée d'antimousse (50 ppm). À mesure que la concentration diminue, on voit que la stabilité des bulles augmente. En particulier pour une concentration de 0,1 ppm, ce qui représente 0,1 g d'antimousse pour 1 m<sup>3</sup> de solution, le temps de vie mesuré des bulles est assez proche de celui des bulles de saccharose. Nous pouvons conclure de ces mesures que pour reproduire la stabilité des bulles de boissons faites avec du saccharose mais avec des glycosides de stéviols, un bon candidat serait d'ajouter un antimousse avec des concentrations entre 0,1 et 1 ppm.

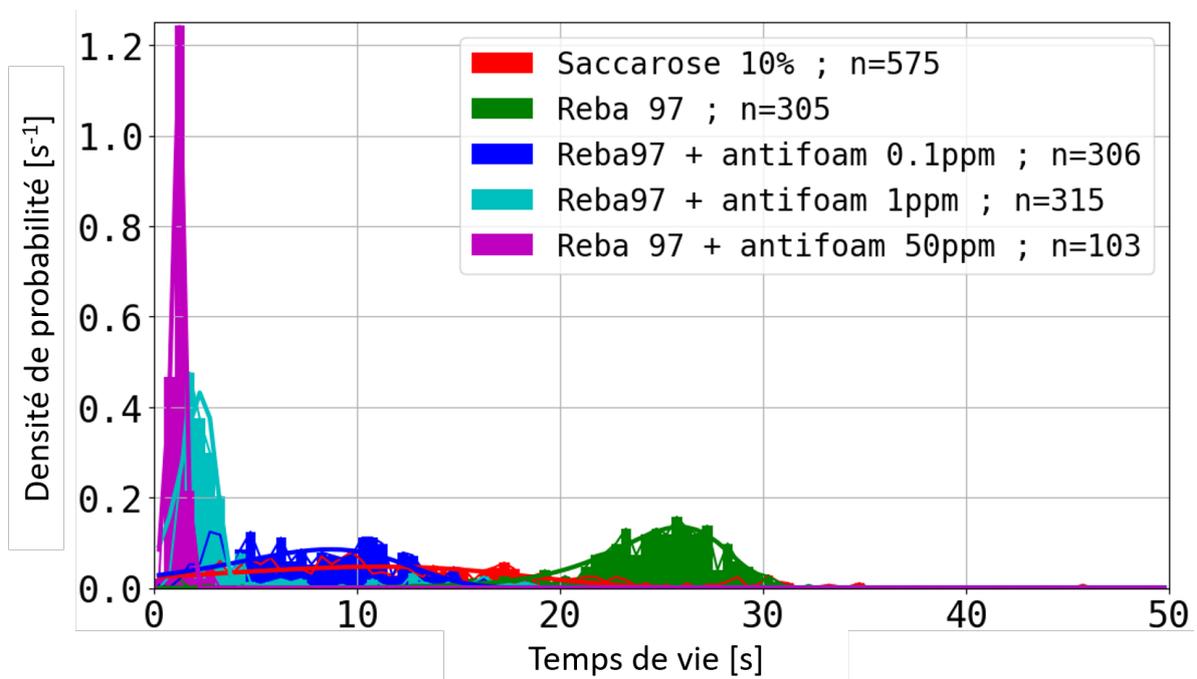


FIGURE 6.7 – Distributions de temps de vie mesurées pour des solutions de saccharose à 10 wt% et le Reba 97 à 0,03 wt% avec différentes concentrations en antimousse. L'humidité dans l'enceinte de mesure est réglée à 50% et toutes les bulles ont un rayon de l'ordre de 2 mm.

### 6.2.3 Impact des arômes

La dernière caractérisation que nous avons effectuée dans le cadre de ce travail consiste à mesurer l'impact d'un arôme de pomme et de citron vert à des concentrations de 100 ppm sur le temps de vie des bulles. Les résultats sont représentés sur la figure 6.8. On voit que les deux arômes ont des comportements très similaires sur le temps de vie (les distributions se recouvrent largement). Dans les deux cas, les temps de vie sont légèrement inférieurs à celui du Reba97 seul, une différence d'environ 5 s étant mesurée dans les deux cas sur le paramètre de position (voir tableau 6.1). Les distributions sont ajustées avec la

forme 6.2 qui représente une distribution de type valeur extrême. On a mesuré une flux d'évaporation légèrement plus élevé pour ces solutions (voir figure 6.5) que pour Reba97 seul, ce qui est cohérent avec la volatilité que l'on recherche pour ces produits aromatiques. Cependant le tableau 6.3 montre qu'en utilisant l'équation 6.1, on n'obtient pas par ce biais une tendance aussi claire que dans les expériences.

La raison pour cette différence de comportement est peut-être à chercher du côté d'un éventuel couplage entre l'évaporation et l'initiation du trou qui conduit à la rupture du film, telle qu'elle est proposée dans Li *et al.* [148]. Cependant une meilleure caractérisation du système serait nécessaire pour en avoir le cœur net.

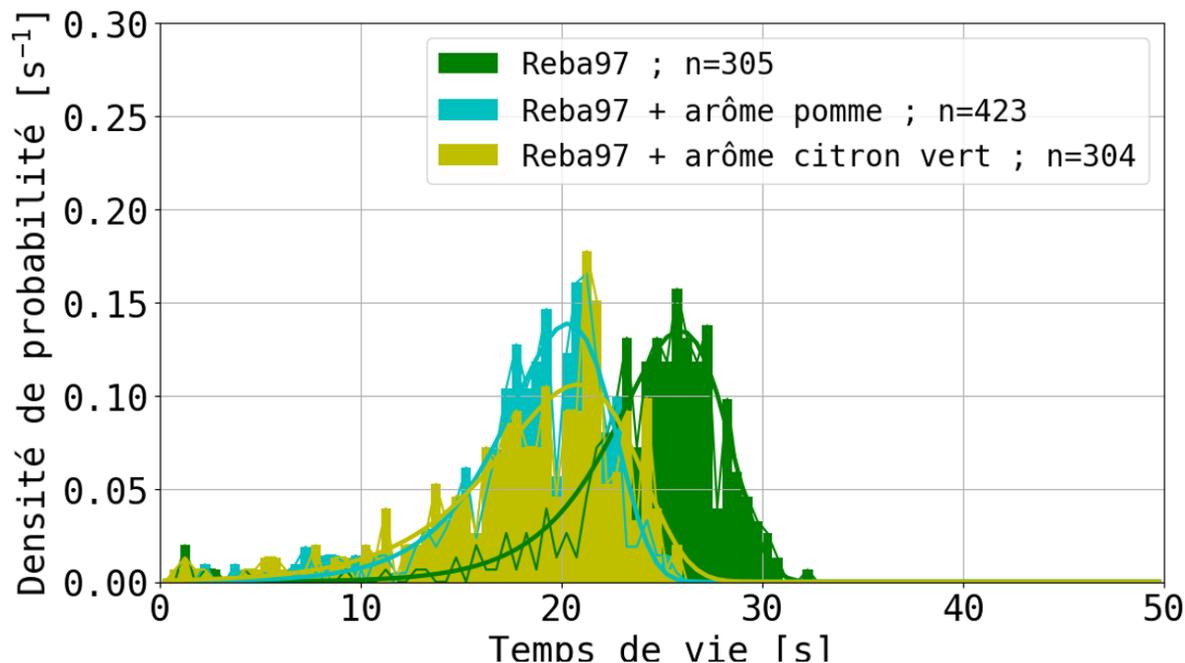


FIGURE 6.8 – Distributions de temps de vie mesurées pour des solutions de Reba 97 à 0,03wt % avec ou sans arômes. L'humidité dans l'enceinte de mesure est réglée à 50% et toutes les bulles ont un rayon de l'ordre de 2 mm.

### 6.2.4 Conclusion

Nous avons mesuré l'impact de différents ingrédients que l'on peut trouver dans des boissons sucrées sur la stabilité de bulles uniques. L'expérience est calibrée de façon à obtenir des résultats statistiquement significatifs, dans une configuration proche de celle d'un verre. La taille des bulles est d'environ 2 mm pour toutes les expériences et l'humidité relative dans l'enceinte de mesure est contrôlée de façon à faire les mesures dans de bonnes conditions de reproductibilité et à pouvoir comparer les résultats entre eux. Nous avons montré que les différents glycosides de stéviol ont un effet stabilisant sur les bulles par rapport au saccharose, pour des concentrations proches de celle que l'on trouve dans les boissons commerciales. Nous montrons aussi que les différents glycosides de stéviol testés ont le même effet quantitatif sur le temps de vie des bulles. L'efficacité d'un agent antimoussant a été mesurée pour différentes concentrations et nous montrons un comportement proche de celui du saccharose pour des concentrations entre 0,1 et 1 ppm. L'effet de deux arômes est également attesté et on montre qu'il déstabilise légèrement les bulles.

Nous montrons par ailleurs que le modèle de Poulain *et al.* permet de représenter raisonnablement les données dans le cas des édulcorants purs mais ne rend pas compte de l'effet des arômes ou du saccharose. Enfin, deux distributions distinctes sont utilisées pour ajuster les données, ce qui plaide pour une différence qualitative sur le processus de nucléation à l'origine de la rupture des bulles.

### Synthèse du chapitre

- \* Nous avons mesuré les distributions de temps de vie de bulles dont la taille est environ égale à la longueur capillaire.
- \* Les solutions mesurées sont des solutions modèles pour mesurer l'impact de différents ingrédients communément utilisés dans les boissons gazeuses sur le temps de vie des bulles avec en particulier l'utilisation de différents extraits de *stevia rebaudiana*.
- \* Les résultats marquants sont :
  - Les bulles faites avec des édulcorants sont plus stables qu'avec du saccharose.
  - Aucune différence quantitative n'est mesurée entre les différents extraits de *stevia rebaudiana*.
  - L'ajout de faibles quantités d'agents antimoussants dans les solutions d'édulcorant permet de se rapprocher du comportement du saccharose.
  - L'ajout de faibles quantités d'agents de saveur diminue sensiblement le temps de vie des bulles, sans que le taux d'évaporation global de la solution n'en soit la cause.
  - Les temps de vie avec les édulcorants sont groupés autour d'une valeur moyenne relativement élevée, avec quelques bulles qui éclatent plus vite. Ce comportement est bien représenté par une distribution de type valeur maximale et est cohérent avec des interfaces stabilisées par des tensioactifs.
  - Dans le cas du saccharose, les temps de vie sont plus stochastiques et les données sont bien représentées avec une distribution de types Weibull avec un paramètre de forme de  $\frac{4}{3}$ , reporté auparavant dans la littérature pour des bulles d'eau.



## Troisième partie

# Grossissement de bulles dans un milieu sursaturé



---

Ce travail a constitué dès le début du projet une partie importante de mon travail de thèse. L'étude des liquides sursaturés, qui seront définis plus bas, relève de la thermodynamique hors équilibre qui n'est pas une thématique abordée auparavant dans l'équipe. Il y a donc en amont de ce chapitre un travail de défrichage mené en parallèle du développement expérimental. Je suis désormais assez confiant sur la viabilité du montage expérimental à disposition mais ce chapitre ne comporte pas de résultats. Je reprends ainsi les concepts importants en détail dans les premières sections.

Le but de ce travail est de modifier la physico-chimie des solutions et d'observer l'effet de ce paramètre sur la dynamique de grossissement de bulles. Dans un premiers temps, en mettant du sucre puis des glycosides de stéviol pour voir si la différence observée de moussabilité de boissons gazeuses contenant l'un ou l'autre de ces produits peut s'expliquer au moins en partie par le taux de grossissement des bulles, qui conditionne la quantité de bulles produites par unité de temps pour un cycle de nucléation donné. Une autre perspective, plus académique, concerne l'influence de l'élasticité de surface sur cette dynamique de grossissement, dont il a déjà été démontré sur des systèmes impliquant deux bulles en contact, que cela peut ralentir voire même arrêter le transfert de gaz depuis une petite bulle vers une grosse [149, 150]. La molécule envisagée pour ce faire est un trimère, qui est formé de trois molécules de type TAB (voir section 2.1.2) dont on peut lier de façon covalente les têtes hydrophiles de façon à obtenir un poids moléculaire plus important, qui induit une dynamique d'adsorption à l'interface plus lente. On peut alors obtenir des échelles de temps caractéristiques du système d'être telles qu'une variation d'aire puisse induire une variation de tension de surface et donc une élasticité qui puisse s'opposer au grossissement.

Pour la mise en place du montage, les contributions des équipes d'instrumentation (Vincent Klein et Jérémy Sanchez) et de mécanique (Stéphane Cabaret) du Laboratoire de Physiques des Solides ont été décisives.



# Chapitre 7

## Il y a loin de la coupe aux lèvres...

### 7.1 Loi de Henry

Dans une boisson gazeuse, la formation de bulles résulte de la présence de molécules à l'état liquide pour lesquelles l'état gazeux est plus favorable énergétiquement. On parle, un peu par abus de langage, de gaz dissous. Le plus souvent, on trouve dans ces boissons du  $\text{CO}_2$ , qui va changer de phase depuis un état liquide vers un état gazeux, avec pour conséquence macroscopique de se rassembler dans des poches de gaz qui finiront par remonter à la surface du liquide sous la forme de bulles. La propension d'un gaz à se dissoudre dans un liquide détermine la quantité de molécules qui va devoir changer de phase pour passer d'un état d'équilibre à un autre. L'état d'équilibre thermodynamique, de saturation, permet de définir cette propension.

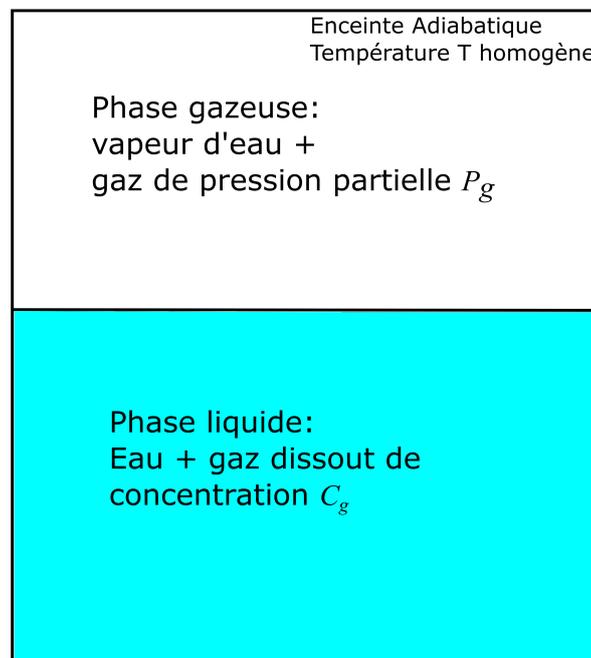


FIGURE 7.1 – Schéma de principe de la loi de Henry

La solubilité d'un gaz donc se définit comme la quantité de molécules d'un composé donné qui se dissout spontanément dans l'eau (ou tout autre liquide mais nous nous

bornerons à l'eau) dans des conditions de pression et de température données (voir un schéma du système figure 7.1). On est alors dans une situation dite de saturation. Cette situation est décrite par une loi établie en 1802 par l'un des premiers dont on peut dire qu'il fût un chimiste sans faire d'anachronisme [151] : le britannique William Henry. Ce dernier conduit une série d'expériences impliquant différents gaz avec de l'eau, en faisant varier la pression d'injection de ces gaz, et mesure la quantité de gaz qui se dissout dans l'eau. Il conclut [152] : "water takes up, of gas condensed by one, two, or more additional atmospheres, a quantity which ordinarily compressed, would be equal to twice, thrice, etc... the volume absorbed under the common pressure of the atmosphere", ce qui se traduit mathématiquement par :

$$c_g = K_H(T)P_g, \quad (7.1)$$

où  $c_g$  est la concentration aqueuse du composé  $g$  qui a pour pression partielle  $P_g$  dans la phase gazeuse et  $K_H$  est appelée constante de Henry. Cette relation établit la proportionnalité entre la pression partielle exercée par un gaz donné au contact d'une interface avec de l'eau et la concentration de ce même gaz, sous forme liquide, dans la phase aqueuse, à l'équilibre. La constante de Henry est la constante de proportionnalité entre ces deux quantités. Elle quantifie donc pour une pression donnée la quantité de molécules de ce gaz qui va intégrer la phase aqueuse, en d'autres termes la solubilité de ce gaz.

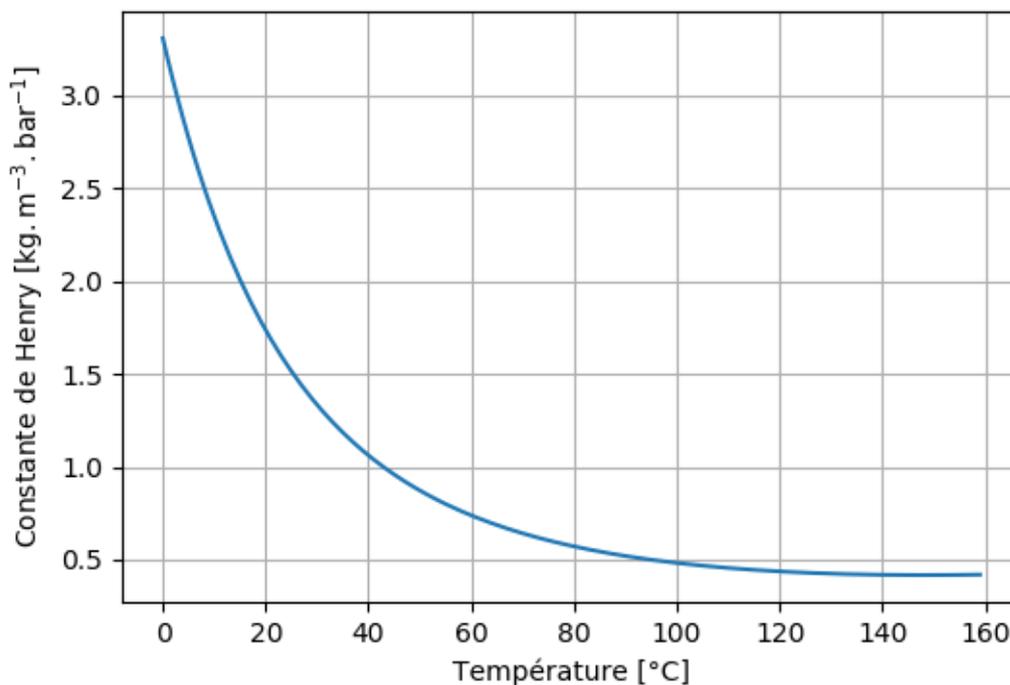
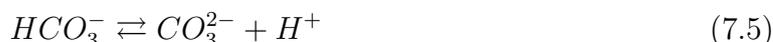


FIGURE 7.2 – Évolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température selon la paramétrisation [153]

La "constante" de Henry est une fonction décroissante de la température. Plus une bière est fraîche, plus son "potentiel bulleux" sera important. Une équation empirique, construite sur une corrélation à l'aide d'environ 100 mesures expérimentales a été réalisée [153]. À l'aide de cette paramétrisation, on représente l'évolution de la solubilité en fonction de la température pour un système eau-CO<sub>2</sub> sur la figure 7.2.

## 7.2 Chimie du dioxyde de carbone en milieu aqueux

Pour compléter l'analyse de l'équilibre physico-chimique du système eau-CO<sub>2</sub>, il faut considérer les équilibres chimiques qui s'établissent lorsque du CO<sub>2</sub> est dissous dans de l'eau :



Ces équilibres peuvent être limitants dès lors que la cinétique de dissolution du gaz est considérée, ce qui doit être pris en compte notamment au plan expérimental.

Une illustration concrète de la loi de Henry et des équilibres chimiques du carbone dans l'eau, peut se penser à l'échelle de la terre, dans le cadre des sciences climatiques : l'acidification des océans [154]. L'augmentation de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub>, souvent exprimée en ppm (parties par millions), peut s'exprimer de façon équivalente en termes d'une augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, notamment dans la basse atmosphère, au voisinage de l'océan. La loi de Henry implique alors un flux net de CO<sub>2</sub> depuis l'atmosphère vers l'océan.

L'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique a donc pour conséquence, *via* le rééquilibrage des réactions ci-dessus, d'augmenter la concentration d'ions H<sup>+</sup> dans l'océan. La diminution, estimée à 0,1, du pH<sup>1</sup> des océans depuis le début de l'ère industrielle, correspond ainsi à une augmentation de 26% de la concentration en ions H<sup>+</sup>. Si pour une raison ou pour une autre une diminution de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> venait à se produire, l'océan jouerait alors un rôle de tampon et constituerait alors une source nette de CO<sub>2</sub>, toujours du fait de la loi de Henry, là où il est actuellement un puits.

Puisqu'il se dissocie en différents ions, le CO<sub>2</sub> va *in fine* contribuer à la conductivité d'un mélange H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Cette propriété peut être utilisée pour mesurer la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'eau pour une pression partielle donnée, ce qui permet par exemple de savoir à quel moment le mélange parvient à saturation [156,157]. Un paramètre important pour nous est la constante de dissociation, qui quantifie les rapports des concentrations des produits et des réactifs d'une réaction chimique à l'équilibre. D'une certaine façon, cette constante pour la réaction 7.2 est la constante de Henry. Pour la réaction 7.3 la constante vaut [158] 1,7x10<sup>-3</sup>. Les autres constantes sont également tabulées, mais les valeurs numériques et leur interprétation n'est pas l'objet de cette section : le message à retenir est essentiellement que le rapport entre les concentrations de CO<sub>2</sub> aqueux et d'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est de  $\frac{1}{600}$ , ce qui nous autorise à négliger les effets de la chimie du carbone sur l'étude de la saturation et de la sursaturation. Ces éléments peuvent cependant prendre leur importance dès lors que la physicochimie entre en jeu, en particulier en ce qui

---

1. Introduit pour la première fois par le chercheur danois Søren Sørensen (1868-1939) en 1909 [155], alors qu'il travaillait dans les laboratoires d'une fameuse entreprise danoise de boisson gazeuse. À noter que la source donnée dans cette note est un livre écrit en allemand que je n'ai pas consulté, je l'ai trouvé sur Wikipédia francophone et anglophone (mais pas germanophone ou même danophone...).

concerne les glycosides de stéviol dont on peut penser que leur conformation à l'interface est dépendante du pH de la solution, elle-même très affectée par la chimie du carbone.

### 7.3 Sursaturation

Les deux sections précédentes permettent de caractériser un système à l'équilibre, qu'on qualifie alors de saturé. Une solution en contact avec un milieu gazeux est saturée lorsque les molécules du gaz sont partiellement dissoutes dans le liquide, de façon à respecter l'équilibre de Henry. Le phénomène qui est à l'origine de l'effervescence d'une boisson gazeuse s'appelle la sursaturation. C'est lorsque, partant d'une situation de saturation, l'équilibre est rompu dans le sens qui va favoriser l'exhalaison du gaz. Le schéma 7.3 décrit la situation de principe. Nous allons effectivement obtenir une sursaturation expérimentalement *via* une baisse soudaine de pression ; il est cependant également possible de rompre l'équilibre en changeant la température du mélange, altérant ainsi la solubilité du gaz dans le liquide [159].

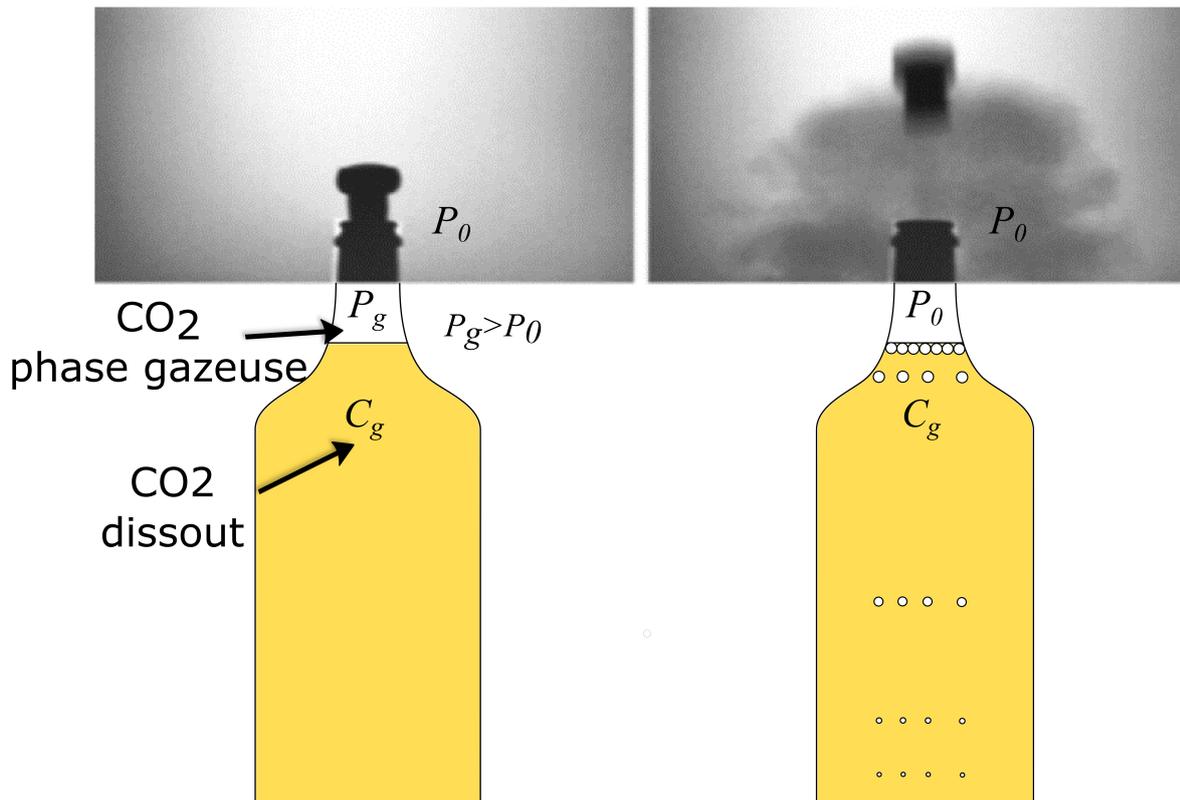


FIGURE 7.3 – Schéma de principe d'un équilibre  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (figure de gauche) et rupture de cet équilibre qui conduit à la génération de bulles (figure de droite). Les photos sont issues de Liger-Belair [13]. Elles sont réalisées à l'aide d'un corps noir comme source d'infrarouge derrière la bouteille et d'une caméra équipée d'un filtre passe-bande centré sur la raie d'absorption du  $\text{CO}_2$  à  $4,245 \mu\text{m}$ , de façon à visualiser la dynamique du gaz lorsque la bouteille est ouverte.

Dans la situation initiale (figure 7.3, schéma de gauche), la bouteille est à l'équilibre. La concentration de  $\text{CO}_2$  dissout est donnée par la loi de Henry et la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse. On a typiquement 6,6 bars de  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse

d'une bouteille de champagne à 20 °C, 1,8 bars dans un soda [160] et entre 2 et 4 bars dans les bières [13], bien que les valeurs exactes soient en réalité sujettes à controverse du fait de la complexité des paramètres physico-chimiques et des rapports de dépendance en jeu [161]. Lorsque l'on ouvre la bouteille, la pression redescend très vite à une valeur  $P_0$ , la pression atmosphérique.

La concentration en  $\text{CO}_2$  aqueux à l'interface est donc plus importante que la nouvelle concentration d'équilibre : il y a sursaturation. D'un point de vue microscopique, cela se traduit par un potentiel chimique plus important pour les molécules de  $\text{CO}_2$  dans l'état aqueux par rapport à l'état gazeux : il y a donc propension pour ces molécules à changer de phase et à passer dans l'état gazeux. Pour prendre ce phénomène en compte, on définit un paramètre  $S$ , dit de sursaturation :

$$S = \frac{c_g}{c_0} - 1, \quad (7.6)$$

avec  $c_g$  la concentration de gaz dissous au moment où l'on ouvre la bouteille et  $c_0$  la concentration d'équilibre.

Le  $\text{CO}_2$  peut alors diffuser et changer de phase directement à la surface du liquide, de façon invisible à l'œil nu. Mais il existe un autre moyen pour dégazer la solution : la formation de bulles.

## 7.4 Nucléation des bulles

**Classification des différents type de nucléation** La première étape de la formation d'une bulle est la nucléation. Pour créer une bulle à partir d'une situation initiale où il y a un liquide, *a fortiori* de l'eau dont l'énergie de cohésion est élevée, il est nécessaire de franchir une barrière d'énergie correspondant à l'établissement d'une interface liquide-gaz et donc à la rupture des liaisons entre les molécules du milieu. Afin de clarifier quelque peu une littérature pas toujours très cohérente et accessible sur ce sujet, une revue, publiée par Jones *et al.* [159] en 1999, établit une classification entre les différents processus pouvant mener à la nucléation d'une bulle.

- Le processus consistant à voir apparaître une bulle dans le volume du liquide par nucléation spontanée est appelé **nucléation homogène classique, ou nucléation de type I**. Un tel mécanisme est atteint théoriquement pour des valeurs de sursaturation de l'ordre 1000 [162] et n'arrive donc, en pratique, jamais dans une boisson gazeuse.
- Dans la situation où le milieu est hétérogène mais où aucune poche de gaz ne pré-existe, par exemple à l'interface entre un liquide sursaturé et la paroi du contenant, cette barrière énergétique se trouve abaissée au voisinage de l'interface car il y a moins de liaisons à briser entre les molécules du solvant. Hemmingsen [163] mesure alors des niveaux de sursaturation au moins de l'ordre de 100 : c'est une valeur minimale car rien ne permet d'être certain que de petites poches de gaz ne préexistent pas. À noter que la rugosité de l'interface [162] et la mouillabilité du substrat [164] peuvent également jouer un rôle important. Jones *et al.* [159] appellent ce type de **nucléation classique hétérogène, ou type II**.

Pour le cas où des poches de gaz préexistent à la mise en sursaturation du milieu, deux situations sont identifiées :

- La première est celle où la courbure caractéristique de ces poches est inférieure au rayon critique de nucléation, qui sera défini plus bas. Dans ce cas, il existe une

barrière d'énergie finie à franchir pour que ces poches grossissent sous l'effet de la sursaturation, nécessairement très inférieure à la barrière correspondant au cas homogène : c'est le cas de la **nucléation hétérogène pseudo-classique, ou type III**.

- Le dernier cas est celui où les poches de gaz préexistantes ont un rayon de courbure supérieur au rayon critique de nucléation et vont grossir sous l'effet de la sursaturation. C'est la **nucléation non classique, ou de type IV**.

Pour les cas où nous rencontrons la sursaturation et la formation de bulles qui en résulte dans la vie quotidienne, de l'ébullition dans une casserole d'eau chaude (qui ne *peut* pas se produire à 100°C puisque sans sursaturation il ne saurait y avoir formation ou même grossissement de bulle) à l'effervescence dans une boisson gazeuse, le type de nucléation rencontré est le type IV, non classique. Liger-Belair [13] montre qu'en pratique, ce sont souvent des fibres de cellulose résultant du séchage avec un torchon par exemple, qui vont piéger des bulles de gaz qui vont servir de noyau par la suite. On peut aussi fonctionnaliser des verres, par exemple à l'aide de laser [3], créant ainsi des crevasses qui vont pouvoir piéger de l'air et grossir lorsque le liquide sera en sursaturation [165].

**Existence d'un rayon critique pour le grossissement** Une façon d'exprimer la nécessaire existence d'un rayon critique pour qu'une bulle grossisse est la suivante. La loi d'Young-Laplace 2.1 nous dit que la pression dans la bulle change avec le rayon de cette dernière, selon la loi d'Young-Laplace (équation 2.1). Si le liquide est sursaturé par rapport à la pression ambiante, il existe donc une taille de bulle telle que l'équilibre est atteint entre la pression interne de la bulle et la concentration en gaz du liquide. Si la bulle est plus petite que ce rayon, le gaz est alors en sursaturation par rapport au liquide et tend donc à se dissoudre dans l'eau. Le phénomène s'autoalimente puisque plus le gaz se dissout, plus la pression augmente et plus il est favorable pour le gaz de se dissoudre. À l'inverse si la bulle est plus grande que ce rayon critique, alors la situation inverse est vraie : la bulle est en sous-saturation par rapport au liquide, les molécules de gaz du liquide vaporisent dans la bulle, dont la pression diminue, etc...

Nous postulons donc l'existence d'un rayon critique pour la nucléation  $R_c$  et explorons la variation d'énergie libre<sup>2</sup> induite par une variation arbitrairement petite de la taille de cette bulle, qui est supposée sphérique. Le rayon de la bulle est noté  $R$  et est tel que  $\left|\frac{R-R_c}{R}\right| \ll 1$ . L'énergie restituée au milieu extérieur sous forme de travail est  $-(P_{\text{bulle}} - P_{\text{liquide}})\frac{4}{3}\pi R^3$ . De plus, à l'ordre zéro en  $R - R_c$ , on a  $(P_{\text{bulle}} - P_{\text{liquide}}) = \frac{2\gamma}{R_c}$ . Alors la variation d'énergie libre s'écrit

$$\Delta F = 4\pi\gamma \left( R^2 - \frac{2}{3} \frac{R^3}{R_c} \right), \quad (7.7)$$

valable seulement dans la limite  $\left|\frac{R-R_c}{R}\right| \ll 1$ . On représente cette variation sur la figure 7.4. On constate qu'on est dans une situation dite métastable puisqu'une petite variation dans un sens ou dans un autre rapproche le système d'un état d'énergie minimum et est donc amplifiée. Voir le calcul complet et les hypothèses sous-jacentes dans l'article de Ward et al. [12]. Le rayon  $R_c$  est aussi connu sous le nom de rayon critique de Gibbs.

Taccoen *et al.* [166] ont prouvé expérimentalement l'existence de ce rayon critique et la validité du calcul du Ward *et al.*. Ward *et al.* avancent également une expression complète

2. Parfois appelée fonction de Helmholtz, du nom d'un scientifique né en 1821 à Potsdam en Prusse et mort en 1894 à Berlin, dans l'empire allemand.

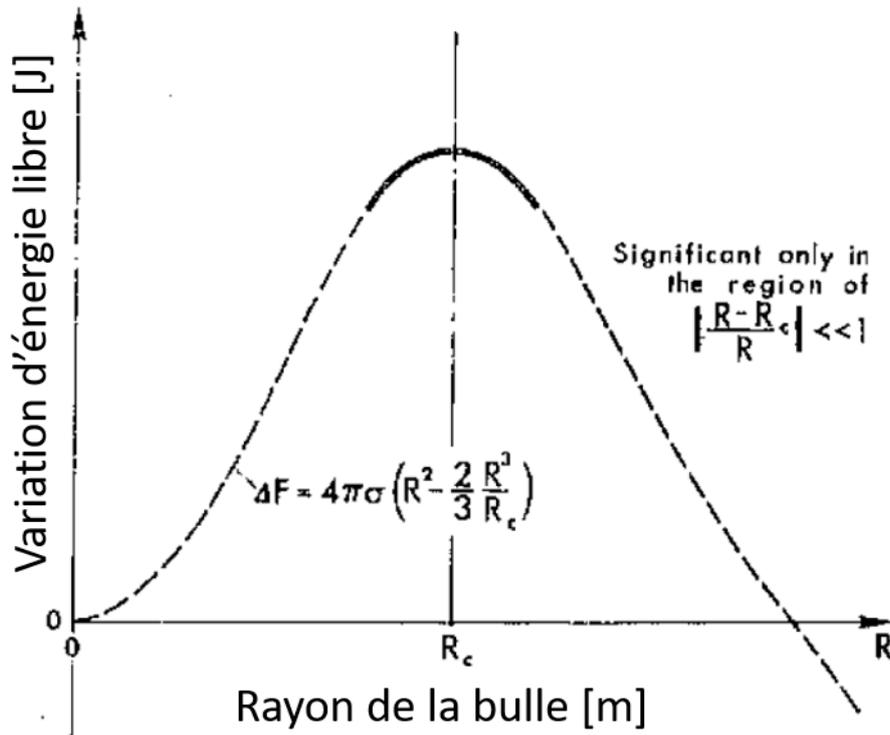


FIGURE 7.4 – Variation d'énergie libre autour de la valeur du rayon critique de nucléation. Figure adaptée de Ward *et al.* [12]

pour le rayon critique, en écrivant l'expression complète de l'énergie libre et en cherchant  $R_c$  tel que  $\frac{\partial F(r=R_c)}{\partial r} = 0$ . Ils font par ailleurs l'hypothèse que la solution est très diluée, ce qui autorise à exprimer le potentiel chimique de façon simplifiée [167] et à déduire une expression analytique pour le rayon critique. Comme la pression de vapeur saturante est intégrée dans leur calcul mais que celle-ci, de l'ordre de 2,3 kPa à température ambiante, est faible devant la pression ambiante et comme nous négligeons la non-idéalité des gaz en présence, nous simplifions cette expression sous la forme suivante :

$$R_c = \frac{2\gamma}{P_{\text{liq}}S}, \quad (7.8)$$

Ce résultat a deux conséquences dans notre cas : plus la sursaturation est élevée, plus le rayon critique de nucléation sera faible et donc plus la probabilité que des bulles non désirées grossissent un peu partout dans un système expérimental sera élevée. De plus, plus la tension de surface du liquide est basse, plus le rayon critique est faible. Cela joue dans le sens de dire qu'une boisson contenant des édulcorants de tension de surface plus faible qu'une solution ne contenant que du sucre (figure 6.3 et 6.4), a statistiquement des chances d'avoir un plus grand nombre de site de nucléation, dont le rayon de courbure est supérieur au rayon critique de nucléation. Pour une sursaturation de 2, et en négligeant la pression hydrostatique, on a  $R_c \approx 700$  nm pour le sucre et  $R_c \approx 600$  nm pour les glycosides de stéviols.

## 7.5 Grossissement des bulles

Les considérations formulées jusqu'à présent dans cette partie nous permettent de comprendre le montage expérimental qui a été mis en place durant cette thèse. Nous commençons cependant par une brève revue des modèles existants concernant le grossissement des bulles. Il existe une diversité de modèles théoriques qui diffèrent selon les hypothèses qu'ils posent. Partant du constat qu'une bulle dans un liquide est au mieux, dans un état métastable (voir figure 7.4), Epstein&Plesset [168] construisent en 1950 un modèle théorique de diffusion pure pour estimer combien de temps sera nécessaire pour qu'une bulle d'un rayon initial donné, immobile dans un milieu infini, grossisse ou disparaisse. Ils négligent l'advection liée au grossissement ou au rétrécissement de la bulle et trouvent une solution pour le taux de grossissement de la bulle de la forme :

$$\frac{dR}{dt} = D_{\text{CO}_2} \frac{c_0 - c_{\text{sat}}}{\rho_{\text{gaz}}} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\text{CO}_2} t}} \right) = D_{\text{CO}_2} \beta \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\text{CO}_2} t}} \right), \quad (7.9)$$

où  $D_{\text{CO}_2}$  est la diffusivité du  $\text{CO}_2$  dans le liquide et  $\beta = \frac{c_0 - c_{\text{sat}}}{\rho_{\text{gaz}}}$ . Une solution analytique complète est possible mais les auteurs remarquent que la solution converge rapidement [168, 169] vers une solution asymptotique de la forme :

$$\tilde{R} = [\Gamma + (1 + \Gamma^2)^{1/2}] \tilde{t}, \quad (7.10)$$

où  $\tilde{R} = \frac{R}{R_0}$  avec  $R_0$  le rayon initial,  $\Gamma = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}$  et  $\tilde{t} = \sqrt{\frac{2D_{\text{CO}_2}\beta}{R_0^2}} t$ .

En 1959, Scriven [170] publie un modèle plus complet où l'advection radiale induite par le grossissement de la bulle est prise en compte. On peut écrire sa prédiction sous la forme [171] :

$$R = \frac{c_0 - c_{\text{sat}}}{\rho_{\text{gaz}}} \sqrt{\frac{12}{\pi}} \sqrt{D_{\text{CO}_2} t} \quad (7.11)$$

Ces modèles ont en commun de prédire une évolution du rayon de la bulle proportionnelle à la racine du temps, conformément à ce que l'on attend dans un processus limité par la diffusion. Ils diffèrent par l'amplitude du préfacteur, plus important dans le cas où l'advection est prise en compte, du fait du resserrement de la couche limite sous l'effet du grossissement de la bulle. Une revue de l'état des connaissances théoriques et expérimentales est publiée en 1966 par Bankoff [172].

Expérimentalement, plusieurs auteurs [173, 174] rapportent effectivement des mesures qui correspondent à cette évolution pour des sursaturations modérées c'est-à-dire de l'ordre de l'unité, qui s'appliquent donc au cas des boissons gazeuses. Ces mesures sont réalisées dans des conditions où le liquide est au repos, c'est à dire où la couche limite n'est pas perturbée par un écoulement extérieur. Liger-Bélair [175], dans le cas de bulles qui grossissent dans un verre d'eau gazeuse, rapporte une évolution du rayon des bulles proportionnel au temps, ce qu'il rationalise par des lois d'échelle basées sur la loi de Fick, en utilisant une couche limite de taille constante, justifiée par les mouvements dans le liquide induits par l'ascension des bulles.

Cette mesure est un véritable défi tant les contraintes peuvent être importantes [171] <sup>3</sup>.

3. J'ai même pu observer un beau montage rangé dans la cave du laboratoire Navier, laissé à l'abandon sous l'effet d'un concours de circonstances où on peut imaginer que la difficulté de l'expérience n'a pas joué un rôle totalement négligeable.

Citons en particulier le fait que la moindre impureté ou rugosité de surface peut induire la formation d'une bulle non désirée, ce qui peut conduire à obstruer le champ de vision ou encore à réduire le taux de grossissement de la bulle d'intérêt si les couches limites interagissent [156]. La présence de gaz atmosphériques dissous est rarement évoquée et de façon générale les sections expérimentales des travaux antérieurs sont peu fournies, souvent en contraste flagrant avec les sections théoriques ou computationnelles.

Pour cette revue très partielle de l'état des connaissances à ce sujet, mais surtout parce que la méthode a largement inspiré la procédure expérimentale présentée dans la section qui suit, nous terminons par une présentation succincte du montage et des résultats de Enriquez *et al.* [156, 169]. Les auteurs utilisent de l'eau ultra pure qu'ils commencent par dégazer afin d'éliminer tout biais lié à la présence de gaz atmosphériques dissous (azote, oxygène). Cette eau est ensuite introduite dans une chambre où les gaz atmosphériques ont été chassés en soufflant du CO<sub>2</sub>, qui y reste de façon stable car ce gaz est plus lourd que l'air et a donc tendance à stratifier<sup>4</sup>. La pression totale, contrôlée dans cette chambre, est donc égale à la pression partielle de CO<sub>2</sub>. L'équilibre du système est atteint en remuant le mélange et en faisant buller le gaz au bas du liquide. Cet équilibre est assuré par une mesure de la conductivité qui est reliée à la concentration en CO<sub>2</sub> *via* les équilibres présentés dans la section 7.2. Une fois le liquide saturé, il est transféré dans une autre chambre où un site de nucléation artificiel a été conçu sur un wafer de silicium dans lequel un trou de forme cylindrique et de rayon contrôlé, de l'ordre de la dizaine de micromètres et dont le fond est fonctionnalisé de façon à rendre cette surface superhydrophobe [176] ce qui assure le piégeage d'une poche de gaz.

Les expériences rapportées ont été conduites pour des sursaturations faibles, de l'ordre de 0,1. Cela autorise l'utilisation du modèle d'Epstein&Plesset pour décrire le grossissement, car le taux de grossissement étant faible, l'advection induite par le déplacement de l'interface est faible. Les auteurs trouvent cependant des différences importantes avec le modèle. Les bulles sont toujours plus petites que la prédiction théorique, elles ne grossissent pas comme la racine du temps et le taux de grossissement ne converge pas vers une valeur constante mais augmente continûment aux temps longs. Les résultats sont finalement expliqués en considérant d'une part la géométrie réelle du système, qui n'est pas sphérique puisque le support dans lequel le site de nucléation est fonctionnalisé agit comme une barrière qui limite le réservoir de CO<sub>2</sub> disponible pour que la bulle grossisse. Ceci permet de mieux comprendre le grossissement aux premiers instants. D'autre part, l'augmentation continue du taux de grossissement est attribuée à la mise en place de convection, liée au fait qu'une eau riche en CO<sub>2</sub> est plus lourde qu'une eau déplétée, ce qui aboutit à une augmentation du taux de grossissement.

## 7.6 Développement du dispositif

L'objectif de cette expérience n'est pas essentiellement d'enrichir la quantité de données expérimentales disponibles pour mieux comprendre le grossissement d'une bulle dans une géométrie ou un régime de sursaturation donné. Nous voulons observer l'impact de la physicochimie du mélange sur le grossissement. Pour ce faire, l'objectif à atteindre est la mesure reproductible de grossissement de bulles, dans un premier temps dans un système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

4. Cela a d'ailleurs probablement causé la mort d'Émile Zola : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Mort\\_d%27%C3%89mile\\_Zola](https://fr.wikipedia.org/wiki/Mort_d%27%C3%89mile_Zola)

**Présentation générale du montage** Le montage mis en place pour réaliser ces mesures est représenté sur la figure 7.5. Une bouteille de CO<sub>2</sub> comprimé (Air Liquide I5100M14R0A001 pureté  $\geq 99,7\%$ ) constitue notre source de dioxyde de carbone. Cette bouteille est branchée sur un contrôleur de pression (Elveflow OB1). La pression en entrée du contrôleur de pression, réglée à l'aide de manomètres est de 10 bars, de façon à pouvoir calibrer l'instrument sur toute sa plage de régulation. Le régulateur est utilisé à l'aide du logiciel constructeur fourni avec (Elveflow Smart Interface 3.01.01). En sortie du régulateur, un tuyau muni d'un robinet est relié à la cellule de mesure, décrite en détail un peu plus bas. Un capteur de pression (Honeywell MLH150PSB06A) est également vissé horizontalement dans la paroi verticale opposée, au niveau du haut de la cellule de façon à mesurer la pression dans la partie gazeuse du système. Ce capteur de pression est relié à un ordinateur *via* un système opérationnel Mbed, ce qui permet une lecture et un enregistrement de la pression dans la cellule en temps réel grâce à une interface réalisée sur LABVIEW.

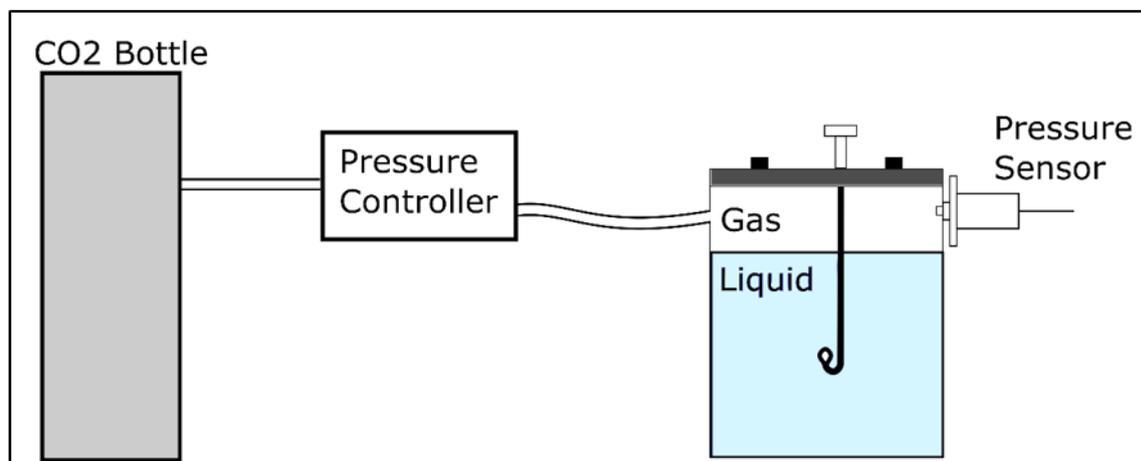


FIGURE 7.5 – Représentation schématique du montage pour la mise en sursaturation contrôlée d'un mélange H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.

Une vue en coupe de la cellule de mesure est donnée sur la figure 7.6. Le matériau utilisé est de l'acier inoxydable pour le corps de la cellule et du laiton pour les parois dans lesquelles les vitres (Edmund Optics, référence 30773) sont incrustées. Une seringue courbée est introduite dans le couvercle de la cellule dans un orifice dont l'extrémité extérieure est filetée de façon à pouvoir y mettre une vis. Un joint en PTFE est comprimé sous l'action du serrage, ce qui assure à la fois la stabilité mécanique de la seringue et l'étanchéité de la cellule. Dans un premier temps, nous avons utilisé des vis trouées à travers lesquelles la pression interne de la seringue pouvait être contrôlée. Pour faire un site de nucléation artificiel, nous utilisons finalement toujours une seringue, dans laquelle nous avons introduit manuellement du PTFE sous forme de ruban (en utilisant les noms d'usage, qui sont des noms de marques, on dirait du téflon sous forme de scotch) jusqu'à obtenir une seringue étanche, au moins jusqu'à une pression de 3 bars ce qu'on peut, pour le coup, vérifier facilement. La seringue est à section ronde, avec un rayon de 0,6 cm. Cela implique que la bulle générée ne sera pas sphérique, ce qui, d'un côté, compromet la possibilité d'appliquer en l'état les modèles existants mais permet, d'une autre côté, d'estimer la tension de surface par analyse d'image et en particulier ses éventuelles variations au cours de l'expérience. La distance entre le bout de la seringue et les vitres est d'un peu plus d'1 cm et la surface en coupe horizontale est de 598,36 mm<sup>2</sup> (mesure SolidWorks).

Une étape importante une fois la cellule prête pour le nettoyage est de vérifier l'étanchéité des connexions, en particulier au niveau du capteur de pression et de la vis. Pour ce faire, on branche l'arrivée d'air du laboratoire dans la cellule ( $P \sim 5$  bars), on ferme le robinet et on vérifie que la pression reste stable.

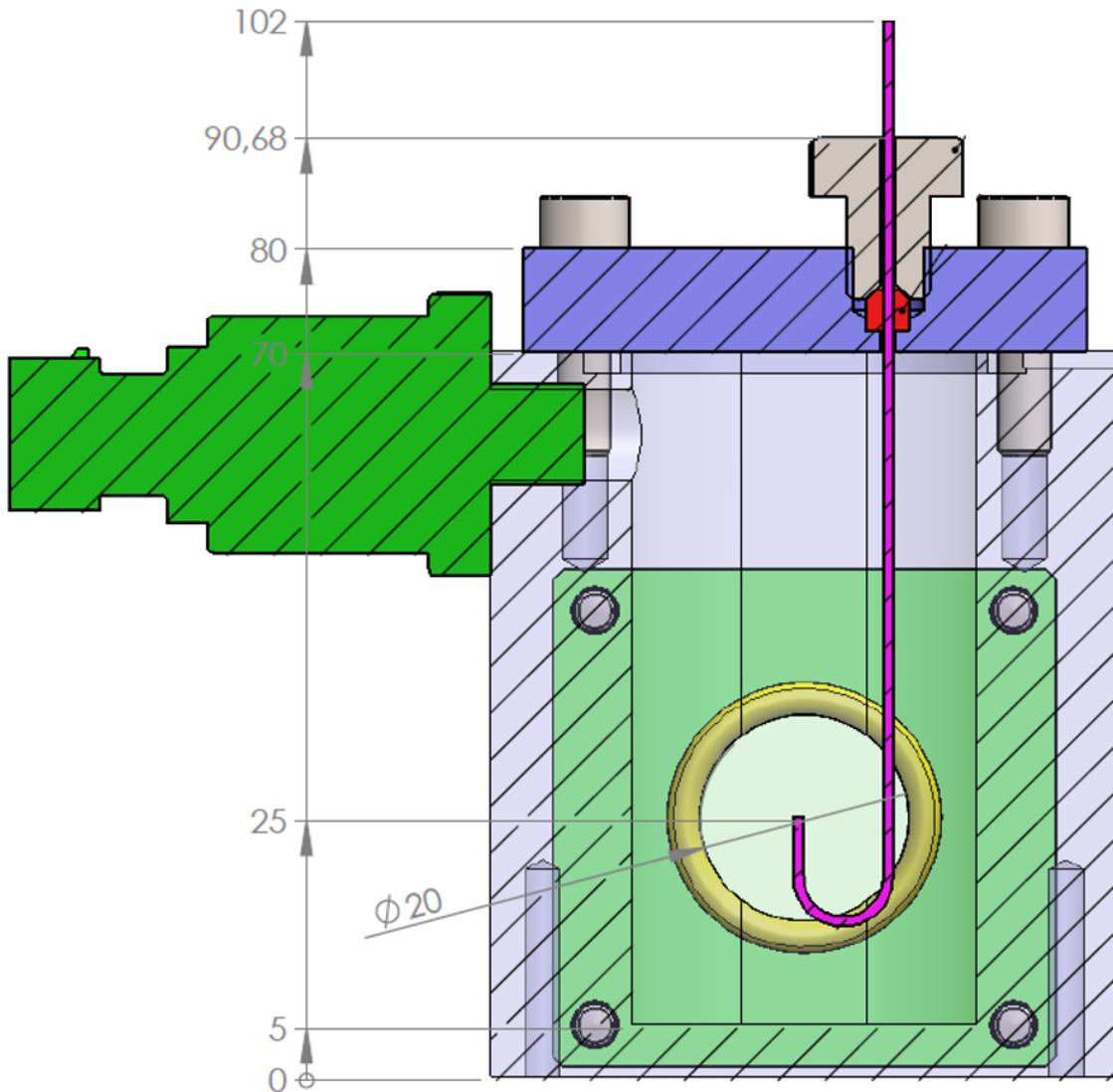


FIGURE 7.6 – Vue en coupe de la cellule de mesure utilisée pour les expériences de sursaturation. Les cotes sont en millimètre. Le fond de la cellule correspond à la cote 5 mm. Crédit : Stéphane Cabaret. Logiciel utilisé : SolidWorks.

**Procédure de nettoyage** Nous souhaitons avoir le moins de nucléation de bulles possible dans le système lorsque l'on placera celui-ci en sursaturation. Cela requiert une attention particulière à la propreté du système. Ainsi, avant chaque mesure, nous nettoyons chimiquement la cellule à l'aide d'un mélange Piranha (1 : 3). Il s'agit d'un mélange de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  ou "eau oxygénée" à 30% et d'acide sulfurique à 96%. Ce mélange souvent utilisé dans l'industrie attaque chimiquement tout objet organique, ce qui requiert une attention particulière pour la sécurité de l'expérimentateur. Lunettes,

casque, tablier, gants épais en Viton<sup>5</sup>, le tout dans une cuve dédiée et placée sous hotte. La réaction produit, dans une proportion stœchiométrique de 1 : 1 une nouvelle molécule appelée acide de Caro, qui est un puissant oxydant. Nous prélevons dans un premier temps 13,5 mL de peroxyde d'hydrogène à l'aide d'une éprouvette graduée que nous versons dans la cellule. Un chiffon **préalablement humidifié**, de façon à éviter une combustion spontanée, est utilisé pour nettoyer le bec verseur de l'éprouvette. Nous prélevons ensuite 13,5 mL d'acide sulfurique que nous ajustons lentement dans la cellule. Attention, on verse l'acide dans l'eau et non l'inverse pour éviter des projections. Ceci car l'eau ayant une capacité calorifique plus importante que l'acide, elle pourra mieux contenir la réaction, qui est exothermique. Le mélange est ensuite lentement remué, par exemple à l'aide d'une spatule en acier inoxydable. On place ensuite sans le visser le couvercle de la cellule avec la seringue, afin d'immerger également cette dernière dans le mélange. Le Piranha est ensuite évacué dans un contenant dédié, le tout est rincé plusieurs fois. À noter que les joints qui assurent l'étanchéité de la cellule au niveau des vitres sont attaqués par le Piranha. Pour cette raison, nous avons enroulé du ruban de PTFE autour des joints.

**Saturer une solution** Une fois la cellule nettoyée, nous branchons l'arrivée de CO<sub>2</sub> du contrôleur de pression, qui a été préalablement calibré, à la cellule. Nous fixons alors la pression de sortie à 500 mbar (c'est une surpression par rapport la pression atmosphérique, la pression absolue est donc de 1,5 bar) de façon à chasser l'air ambiant dans les tuyaux et dans la cuve. Nous versons en même temps la solution d'intérêt dans la cuve, puis nous vissons le couvercle afin de le rendre étanche. Un repère dans la cellule nous permet d'avoir un volume de liquide globalement reproductible entre différentes expériences. Ce repère est placé 5 cm au-dessus du fond de la cellule, soit 3 cm au moins au-dessus de l'embout de la seringue, de façon à éviter les interactions entre la couche limite qui se développe entre la surface du liquide et le gaz et celle qui se développe autour de la bulle (nous sommes de toute façon contraints à un peu plus de 1 cm entre les vitres et la seringue). La couche limite, dans le cas diffusif, grandit comme  $\sqrt{D_{\text{CO}_2}t}$ , avec  $D_{\text{CO}_2} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [177, 178] et le temps pour qu'elle atteigne 1 cm est donc théoriquement de  $\tau_{1\text{cm}} = \frac{0,01^2}{2 \times 10^{-9}} \approx 14 \text{ h}$ , très supérieur donc au temps de grossissement de la bulle (quelques minutes dans nos conditions expérimentales).

Une fois la cellule remplie, nous fixons la pression dans la cellule, à l'aide du contrôleur de pression, à 3 bars. Dans la mesure où l'eau utilisée n'est pas dégazée on a alors deux phénomènes concomitants qui doivent se produire : d'une part le CO<sub>2</sub> gazeux, en sursaturation par rapport à l'eau se dissout progressivement. D'autre part, si dans la situation initiale la pression absolue dans la cellule est également la pression partielle de CO<sub>2</sub> (si donc nous avons effectivement chassé l'air ambiant), l'azote et l'oxygène dissous dans l'eau sont en sursaturation par rapport au gaz et se vaporisent. Nous pouvons estimer les pressions partielles finales de chacun des gaz. La quantité totale initiale, en mole, d'un gaz g donné est  $n_i = K_{\text{H,g}} P_{\text{g,atm}} V_{\text{liq}}$  où  $K_{\text{H,g}}$  est la solubilité, ou constante de Henry, de ce gaz,  $P_{\text{g,atm}}$  sa pression partielle dans l'atmosphère et  $V_{\text{liq}}$  le volume de liquide dans la cellule. La quantité totale finale de ce gaz, avec l'équilibre atteint est  $n_f = K_{\text{H,g}} P_g V_{\text{liq}} + \frac{P_g V_g}{R_{\text{gp}} T}$  où  $P_g$  est la pression partielle finale du gaz dans la cellule,  $V_g$  le volume de gaz,  $R_{\text{gp}}$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Puisque la cellule est étanche, on a  $n_i = n_f$  d'où :

---

5. Voir la page [Wikipédia consacrée](#) pour plus d'informations

$$P_g = \frac{R_{gp}TK_{H,g}V_{liq}P_{g,atm}}{R_{gp}TK_{H,g}V_{liq} + V_g} \quad (7.12)$$

L'application numérique pour les pressions partielles finales de gaz atmosphérique donne  $P_{atm,f} = P_{O_2} + P_{N_2} \approx 2000 + 4000 = 6000$  Pa. Les valeurs numériques et les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 7.1. En outre, on a pris  $V_{liq} = 0,05 \times 598,36 \times 10^{-6} \approx 3,0 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>,  $V_g = 0,015 \times 598,36 \times 10^{-6} \approx 0,9 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>,  $R_{gp} \approx 8,31$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $T = 298$  K. Ainsi, la pression absolue finale dans la cellule  $P_{cell}$  étant de 4 bars, elle est très supérieure aux pressions partielles combinées des gaz atmosphériques restants et peut être considérée comme la valeur de la pression partielle de CO<sub>2</sub>.

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$K_{H,g}$ [179] mol.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup>	1,3x10 <sup>-5</sup>	6,4x10 <sup>-6</sup>
Pression partielle dans l'atmosphère [Pa]	21 300	80 000
Pression partielle finale dans la cellule [Pa]	2 000	4 000

TABLE 7.1 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les concentrations initiales de gaz atmosphériques dans le liquide et de pression partielle finale dans la cellule et résultats.

Une fois la cellule mise sous pression, nous secouons toutes les 30 minutes environ pour accélérer l'équilibrage des quantités thermodynamiques. Bien que l'absence d'information (qu'on peut à mon avis qualifier de manquement) sur les volumes de gaz et de liquide et plus généralement sur la géométrie du système rendent difficilement opérantes les données de Lubetkin [157], les données de la conductivité de la solution en fonction du temps en absence de mélange suggèrent que le processus de saturation prend quelques heures. Après que la cellule a été fermée et secouée plusieurs fois, nous laissons la cellule au repos pendant la nuit. Il est important d'avoir un liquide au repos pendant cette durée pour trois raisons : il faut laisser le temps au système d'arriver à l'équilibre, il faut limiter au maximum les mouvements du liquide pour se rapprocher le plus possible de conditions de repos afin d'éviter la convection et il faut au maximum désactiver les sites de nucléation non désirés par dissolution progressive des poches de gaz en surpression. Pour être sûr d'avoir un liquide saturé après une nuit de repos, on peut fermer l'arrivée de gaz grâce au robinet situé entre le contrôleur de pression et la cellule et vérifier que la pression ne diminue pas ou peu. L'équilibre n'est en effet jamais totalement atteint du fait des variations de température qui influencent en premier lieu la solubilité du gaz. Notre laboratoire étant régulé en température, on peut cependant supposer que le système est globalement proche de l'équilibre à ce moment-là.

**Visualisation** La cellule est fixée sur un chariot mobile que l'on place sur un banc optique. Une caméra (uEye 1485LE) et un objectif télécentrique (Edmund Optics 58256) sont utilisés pour la visualisation de la bulle. La caméra est paramétrée sur le logiciel uEye Cockpit et la capture des images est faite sur le logiciel uEye Trigger. Derrière la cellule, on place un panneau lumineux plan qu'on a obstrué pour l'essentiel mais dont une ouverture subsiste sous la forme d'un carré d'environ 8 mm de côté, de façon à obtenir

une incidence la plus parallèle possible sur la bulle, minimisant ainsi les diffractions qui aboutissent à une image déformée.

A ce stade, nous avons une cellule sous pression, saturée en  $\text{CO}_2$ . Pour qu'une bulle naisse puis grossisse, il faut sursaturer le liquide. Pour ce faire nous appliquons grâce au contrôleur de pression une diminution brusque de la pression. La procédure envisagée est de se placer dans le cas de faibles sursaturations, de l'ordre de 0,1. Cela permet un grossissement lent et donc un meilleur suivi de la bulle. De plus, le rayon critique de nucléation étant inversement proportionnel au niveau de sursaturation, plus ce dernier est faible, plus la condition requise est contraignante, ce qui joue encore dans le sens de limiter les interférences.

Le traitement des données peut être réalisé à l'aide du logiciel ImageJ, ce qui nous donne la surface de la bulle à partir de laquelle on peut déduire un volume en supposant un système axisymétrique. Une autre perspective est d'obtenir la tension de surface à partir du profil de la bulle, à l'instar de la méthode du tracker (voir annexe A). Un programme sur python est en cours d'écriture à cette fin, largement inspiré du travail d'Adrien Daerr *et al.* [180], ce qui permettrait de déduire l'évolution de la tension de surface au cours du grossissement, donc l'élasticité. L'objectif est aussi de pouvoir reconstruire l'image complète de la bulle à partir d'une image éventuellement obstruée par la nucléation d'une bulle dans le champ de la caméra.

Pour finir, un exemple de grossissement de bulle dans notre système est représenté sur la figure 7.7, ceci à des fins d'illustration. Au moment où cette expérience a été réalisée, les conditions expérimentales ne sont pas suffisamment bien contrôlées pour réaliser un travail quantitatif fiable. Elle montre cependant la viabilité du système, notamment pour la nucléation contrôlée d'une bulle à l'endroit désiré.

## 7.7 Conclusion

Nous avons donc un montage à notre disposition, qui ne demande plus qu'à fournir des résultats.

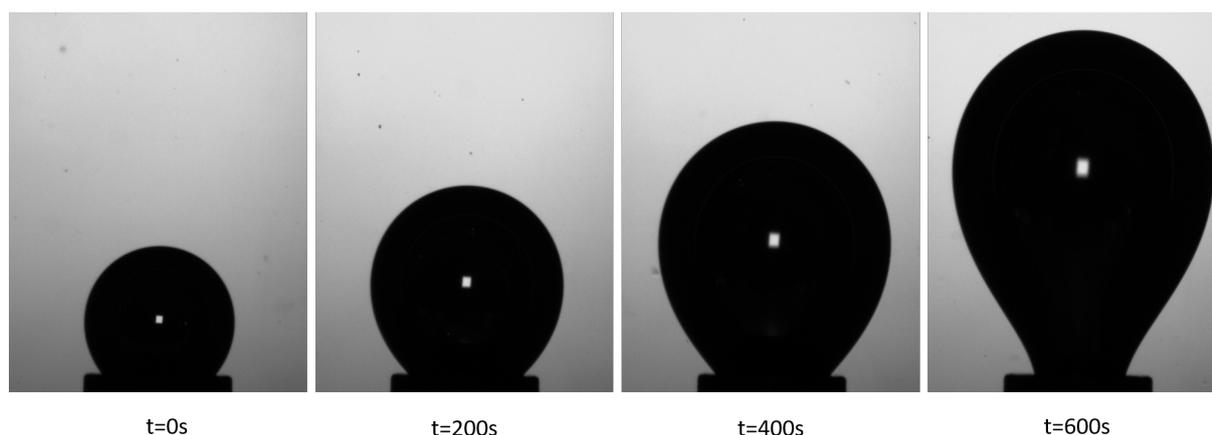


FIGURE 7.7 – Photos brutes de grossissement d'une bulle dans un milieu sursaturé. La largeur de l'aiguille est de 0,6 mm. Le temps  $t=0s$  est choisi de façon arbitraire.

**Synthèse du chapitre**

- \* Les notions physiques de bases qui permettent de comprendre le grossissement d'une bulle dans une boisson gazeuse sont :
  - la saturation,
  - la sursaturation,
  - la nucléation des bulles et le rayon critique de nucléation.
- \* La littérature sur le grossissement des bulles est succinctement présentée.
- \* La procédure et le dispositif de mesure sont expliqués en détail.



# Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons exploré l'impact de différents paramètres sur la stabilité des films et nous avons mis en place un dispositif expérimental pour mesurer le grossissement de bulles en milieu sursaturé. La problématique initiale, qui était de mieux comprendre l'effet de la physico-chimie sur la quantité de mousse dans une boisson gazeuse, selon qu'on y ajoute un édulcorant ou du sucre, a largement cédé la place à des études plus académiques sur la stabilité des films. La façon dont ce manuscrit est rédigé est assez représentative de l'évolution chronologie et thématique de mon travail. La question de la sursaturation et la mise en place d'un dispositif de mesure ont occupé une bonne partie de ma première année de thèse, en dépit de résultats mitigés pour l'heure. Nous sommes néanmoins confiants pour l'avenir et le travail présenté ici aura au moins servi de défrichage pour cette thématique nouvelle dans le groupe.

Ainsi, nous avons donné des informations générales sur les boissons gazeuses : leurs origines historiques, les tenants et les aboutissants des bulles dans ces boissons. Nous présentons en bref un édulcorant, la stévia, qui est à l'origine du projet. Nous avons par la suite décidé d'utiliser un système modèle pour estimer les effets de la taille sur le temps de vie de bulles. La stévia ayant des propriétés tensioactives mais une structure moléculaire complexe, nous décidons d'utiliser un autre tensioactif bien connu, en faible concentration pour réaliser cette étude. Mesurer le temps de vie d'un film impose de contrôler l'humidité ambiante. Forts de cette capacité de régulation, nous décidons de faire une étude quantitative de l'évaporation sur la durée de vie des bulles. J'ai pour cela bénéficié d'un travail impulsé par Lorène Champougny sur des films tirés à vitesse constante hors d'un bain savonneux, auquel j'ai pu contribuer. Les résultats démontrent l'effet de premier ordre de l'humidité sur la taille finale du film. Ils permettent en outre de dégager deux conclusions d'importance. D'abord, la dynamique d'amincissement des films est inchangée selon que l'humidité est élevée ou non. En revanche, dès lors que l'humidité est plus faible, le film rompt plus tôt. À partir de ces deux constats, nous construisons un modèle en loi d'échelle qui repose sur l'hypothèse que le film rompt dès que l'amincissement dû à l'évaporation devient du même ordre de grandeur que l'amincissement dû à l'écoulement du liquide entre les interfaces du film. Ce critère semi phénoménologique permet une bonne représentation des données et constitue une première étape, à la fois expérimentale et conceptuelle, pour les travaux que nous avons réalisés par la suite sur les bulles.

Ces travaux sur les temps de vie de bulles constituent à mon avis avant toutes choses une réussite expérimentale. Les contrôles de la physico-chimie et de la taille des bulles, la régulation de l'humidité et la mesure automatisée du temps de vie des bulles nous ont permis de mesurer le temps de vie de milliers de bulles. L'impact de l'évaporation est prééminent dans ces expériences et l'augmentation de l'humidité relative tire les temps de vie vers le haut, jusqu'à un ordre de grandeur pour une taille de bulle fixée. De plus, la taille des bulles tend systématiquement à augmenter les temps de vie mesurés. À ce jeu de données s'en ajoute un autre qui permet d'observer directement la dynamique d'amincis-

sement des bulles à l'apex. Nous montrons alors qu'un modèle de drainage intégrant l'effet de la gravité en plus de la capillarité permet une meilleure représentation des données pour les grandes bulles en absence d'évaporation, tandis que les plus petites peuvent être décrites avec la pression capillaire seule. En outre, nous montrons que pour ces systèmes, le temps de vie est déterminé par un temps typique qui repose sur le taux d'évaporation est indépendant de la taille de bulles, en nous appuyant pour ce faire sur un modèle existant dans la littérature. Les résultats suggèrent qu'à humidité intermédiaire ou faible, le taux d'évaporation, ce que nous comprenons comme la signature d'une évaporation dominée par la convection du bain. Nous parvenons alors à représenter toutes les données avec ces considérations en lois d'échelle.

À ce stade, nous faisons un bilan. Nous avons toutes ces données sur le drainage des bulles, nous utilisons un modèle qui repose sur une analyse de l'écoulement à travers le pincement qui se forme au pied des bulles dont les interfaces sont suffisamment peu rigides mais on se défait de l'effet de la régénération marginale en disant qu'il est du même ordre de grandeur que l'effet de l'écoulement. En réalité, soit cette dernière assertion est vraie et on n'est alors qu'à moitié satisfait, soit elle est fautive et il faut trouver autre chose. Nous avons alors mis en place une expérience qui nous permet de mesurer directement la contribution de la régénération marginale à l'amincissement du film. Les résultats montrent que ce phénomène permet à lui seul d'expliquer l'amincissement du film dans son ensemble, en l'absence d'évaporation. Ce résultat constitue un renversement de perspective, dans le sillage de celui opéré par Mysels pour les films plans. Il n'invalide pas le précédent modèle, mais lui est plutôt complémentaire.

La dernière étude présentée dans ce manuscrit prend de front l'impact de la stévia sur la stabilité des bulles par rapport à celui du saccharose, le sucre de table traditionnel. En mesurant des centaines de bulles dans chaque cas, nous montrons que les distributions de temps de vie sont qualitativement différentes dans les deux cas. Sur la base des résultats précédents, nous pouvons affirmer que, dans le cas des édulcorants, le système se comporte de façon plus déterministe, nonobstant des cas où les bulles éclatent très rapidement. Ce comportement est cohérent avec des films stabilisés par des tensioactifs. Dans le cas du saccharose, nous montrons que le processus est plus stochastique. *A priori*, l'amincissement de la bulle est un processus déterministe, le caractère stochastique de nos mesures signe donc l'importance du processus qui mène à l'ouverture d'un trou. Nous montrons en particulier qu'une distribution plus étalée, déjà reportée dans la littérature pour des bulles d'eau du robinet, décrit bien la situation. Par ailleurs, cette étude montre que pour avoir des bulles de stabilité comparables en utilisant de la stévia à la place du sucre, l'ajout d'une faible quantité d'antimousse (0,1 à 1 ppm), constituent un bon candidat. Enfin, des arômes en faible quantité (100 ppm) sont utilisés et révèlent un comportement moins stable, ce que l'évaporation globale de la solution ne permet pas d'expliquer.

Ce travail ouvre des perspectives pour aller plus loin. La question de l'évaporation sur la stabilité des films a pu être traitée *via* la production de nombreuses observations. Des caractérisations expérimentales sur des mousses, notamment en faisant varier la physico-chimie et en contrôlant l'évaporation, pourraient permettre de mieux comprendre les processus dans ces systèmes et éventuellement de mieux contrôler les mousses.

La question de la rupture finale des films demeure largement ouverte. En particulier, le rôle de la physico-chimie et la transition entre un système plus déterministe avec des tensioactifs et plus stochastique lorsque l'interface est très peu peuplée mériterait une étude approfondie. Mesurer les distributions de temps de vie en faisant varier la concentration pourrait s'avérer fructueux.

---

Le rôle de la physico-chimie sur la dynamique de drainage des bulles est encore mal compris. Les deux modèles présentés ici ne permettent pas d'expliquer son rôle, tel qu'il est par exemple rapporté par Champougny *et al.* [63]. Des études systématiques sur le modèle de celle présentée au chapitre 4 mais en faisant varier la concentration pourraient éclairer ce point.

Enfin, la régénération marginale mérite un traitement notamment expérimental en profondeur afin de dégager les mécanismes qui lui donnent naissance. À ce titre, les travaux d'Evgenia Shabalina prochainement publiés constituent un pas en avant mais une meilleure caractérisation du pincement, de son évolution et de sa déstabilisation sont nécessaires, ce qui requiert probablement de faire appel tout à la fois à des expériences de visualisations directes, à des simulations notamment pour la formation et l'évolution du pincement et à des travaux théoriques.

## Annexe A : Mesure de la tension de surface

Une caractérisation très importante de nos systèmes est la mesure de la tension de surface. Deux instruments sont disponibles au laboratoire pour cette mesure, dont nous donnons une brève description ici.

Le premier est le Tracker, commercialisé par Teclis. Il repose sur la méthode de bulle montante. Connaissant la différence de densité entre les deux milieux, pour des bulles dont la taille est de l'ordre de la longueur capillaire, on peut calculer la forme que doit prendre la bulle en fonction de sa tension de surface, à partir de l'équation d'Young-Laplace 2.1 [180]. Ainsi, à partir d'une image de la bulle, on peut inférer son profil et trouver par le calcul la tension de surface qui optimise l'ajustement au profil mesuré et inférer ainsi la bonne valeur de  $\gamma$ . Cette méthode est la plus fiable, notamment parce qu'elle permet de s'affranchir de problèmes d'évaporation et de minimiser la pollution de la surface. Une image est analysée toutes les secondes, ce qui permet d'enregistrer l'évolution de la tension de surface, à mesure par exemple que les molécules du volume diffusent puis s'adsorbent sur l'interface.

Le deuxième instrument utilisé est très ergonomique. Sa simplicité et rapidité d'utilisation le rendent utile pour des caractérisations rapides, notamment pour vérifier en première analyse la pureté d'une solution et de son interface. Il s'agit d'un instrument commercialisé par Kibron, qui repose sur la méthode de Du Noüy-Padday [181]. On immerge un cylindre dont le diamètre  $d_{\text{cylindre}}$  est inférieur à 1 mm dans la solution d'intérêt. Alors qu'on extrait le cylindre de la solution, on mesure la force qui s'exerce dessus. La force maximum enregistrée correspond à celle qui s'exerce au moment du détachement  $F_d$  et est due à la tension de surface qu'on infère alors *via* la relation :

$$\gamma = \frac{F_d}{\pi d_{\text{cylindre}}}. \quad (13)$$

Les mesures sont répétées dix fois et les résultats sont présentés avec la moyenne et l'écart-type pour chaque série de mesure.

On peut aussi utiliser un mode d'enregistrement en continu avec cet instrument, en maintenant le cylindre et en mesurant la force à intervalles réguliers. Pour une solution propre et dont l'interface atteint rapidement l'équilibre, on a alors une force qui augmente légèrement au cours du temps, à mesure que l'évaporation abaisse le niveau du liquide et donc la poussée d'Archimède. La température mesurée monte en général au cours de l'expérience, ce qui entraîne en général une diminution de la tension de surface, plus que compensée par la poussée d'Archimède. Enfin, si l'instrument en lui-même est très pratique, le logiciel fourni présente de nombreux problèmes notamment vis-à-vis de la mémoire allouée. Non seulement cette dernière est faible et l'enregistrement s'arrête donc rapidement, mais même la suppression des données ne permet pas de la remettre à zéro, il faut pour cela redémarrer le logiciel. Il est donc conseillé de bien choisir la fréquence d'acquisition avant de commencer ce type de mesures.

# Bibliographie

- [1] Imprimerie nationale (France). Lexique des règles typographiques en usage à l'Imprimerie nationale. 2002.
- [2] CONSEIL SUPÉRIEUR DE LA LANGUE FRANÇAISE. Les rectifications de l'orthographe. Journal officiel de la République française, 100(6), 1990.
- [3] Gérard Liger-Belair, Alexandra Conreux, Sandra Villaume, and Clara Cilindre. Monitoring the losses of dissolved carbon dioxide from laser-etched champagne glasses. Food Research International, 54(1) :516–522, 2013.
- [4] Oliver Dietrich, Manfred Heun, Jens Notroff, Klaus Schmidt, and Martin Zarnkow. The role of cult and feasting in the emergence of neolithic communities. new evidence from göbekli tepe, south-eastern turkey. Antiquity, 86(333) :674–695, 2012.
- [5] Gérard Liger-Belair. Nucléation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne. In Annales de physique, volume 31, pages 1–133. EDP sciences, 2006.
- [6] Roberto Zenit and Javier Rodríguez-Rodríguez. The fluid mechanics of bubbly drinks. arXiv preprint arXiv :1810.04733, 2018.
- [7] JE Brandle, AN Starratt, and M Gijzen. Stevia rebaudiana : Its agricultural, biological, and chemical properties. Canadian Journal of plant science, 78(4) :527–536, 1998.
- [8] HMAB Cardello, MAPA Da Silva, and MH Damasio. Measurement of the relative sweetness of stevia extract, aspartame and cyclamate/saccharin blend as compared to sucrose at different concentrations. Plant Foods for Human Nutrition, 54(2) :119–129, 1999.
- [9] AD Kinghorn & CM Compadre. Alternative Sweeteners. Third Edition, Revised and Expanded. 2001.
- [10] Shaifali Mathur, Neha Bulchandani, Suman Parihar, and Gyan Singh Shekhawat. Critical review on steviol glycosides : Pharmacological, toxicological and therapeutic aspects of high potency zero caloric sweetener. International Journal of Pharmacology, 13(7) :916–928, 2017.
- [11] Véronique Wagner. De Stevia rebaudiana à la Stevia : Parcours chaotique de l'"herbe sucrée" parmi les édulcorants. PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.
- [12] CA Ward, A Balakrishnan, and FC Hooper. On the thermodynamics of nucleation in weak gas-liquid solutions. Journal of Basic Engineering, 92(4) :695–701, 1970.
- [13] G. Liger-Belair. The physics behind the fizz in champagne and sparkling wines. European Physical Journal : Special Topics, 201(1) :1–88, 2012.
- [14] J. N. Lin, S. K. Banerji, and H. Yasuda. Role of Interfacial Tension in the Formation and the Detachment of Air Bubbles. 1. A Single Hole on a Horizontal Plane Immersed in Water. Langmuir, 10(3) :936–942, 1994.

- [15] Sarah Steele, Gary Ruskin, Martin McKee, and David Stuckler. “always read the small print” : a case study of commercial research funding, disclosure and agreements with coca-cola. Journal of public health policy, pages 1–13, 2019.
- [16] Arthur Mason Worthington and Reginald Sorrè Cole. V. impact with a liquid surface, studied by the aid of instantaneous photography. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, (189) :137–148, 1897.
- [17] Donald E Spiel. On the births of film drops from bubbles bursting on seawater surfaces. Journal of Geophysical Research : Oceans, 103(C11) :24907–24918, 1998.
- [18] H Lhuissier and E Villermaux. Bursting bubble aerosols. Journal of Fluid Mechanics, 696 :5–44, 2012.
- [19] James C. Bird, Riëlle De Ruiter, Laurent Courbin, and Howard A. Stone. Daughter bubble cascades produced by folding of ruptured thin films. Nature, 465(7299) :759–762, 2010.
- [20] RL Modini, LM Russell, GB Deane, and MD Stokes. Effect of soluble surfactant on bubble persistence and bubble-produced aerosol particles. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 118(3) :1388–1400, 2013.
- [21] Thomas Séon and Gérard Liger-Belair. Effervescence in champagne and sparkling wines : From bubble bursting to droplet evaporation. The European Physical Journal Special Topics, 226(1) :117–156, 2017.
- [22] Edgar L Andreas, James B Edson, Edward C Monahan, Mathieu P Rouault, and Stuart D Smith. The spray contribution to net evaporation from the sea : A review of recent progress. Boundary-Layer Meteorology, 72(1-2) :3–52, 1995.
- [23] Ernie R Lewis, Ernie R Lewis, R Lewis, Karl E Karlstrom, and Stephen E Schwartz. Sea salt aerosol production : mechanisms, methods, measurements, and models, volume 152. American geophysical union, 2004.
- [24] O. Boucher, D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S.K. Satheesh, S. Sherwood, B. Stevens, and X.Y. Zhang. Clouds and Aerosols, book section 7, page 571–658. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [25] T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, L.V. Alexander, S.K. Allen, N.L. Bindoff, F.-M. Bréon, J.A. Church, U. Cubasch, S. Emori, P. Forster, P. Friedlingstein, N. Gillett, J.M. Gregory, D.L. Hartmann, E. Jansen, B. Kirtman, R. Knutti, K. Krishna Kumar, P. Lemke, J. Marotzke, V. Masson-Delmotte, G.A. Meehl, I.I. Mokhov, S. Piao, V. Ramaswamy, D. Randall, M. Rhein, M. Rojas, C. Sabine, D. Shindell, L.D. Talley, D.G. Vaughan, and S.-P. Xie. Technical Summary, book section TS, page 33–115. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [26] David Johnson, Robert Lynch, Charles Marshall, Kenneth Mead, and Deborah Hirst. Aerosol generation by modern flush toilets. Aerosol Science and Technology, 47(9) :1047–1057, 2013.
- [27] John Embil and Peter Warren. With Exposure to Hypersensitivity Pneumonitis or. CHEST, 111(3) :813–816, 1997.

- 
- [28] S Poulain and L Bourouiba. Biosurfactants Change the Thinning of Contaminated Bubbles at Bacteria-Laden Water Interfaces. Physical Review Letters, 121(20) :204502, 2018.
- [29] Xueliang Li, Ryan Shaw, and Paul Stevenson. Effect of humidity on dynamic foam stability. International Journal of Mineral Processing, 94(1-2) :14–19, 2010.
- [30] Xueliang Li, Stoyan I Karakashev, Geoffrey M Evans, and Paul Stevenson. Effect of environmental humidity on static foam stability. Langmuir, 28(9) :4060–4068, 2012.
- [31] Benoit Scheid, Stéphane Dorbolo, Laura R Arriaga, and Emmanuelle Rio. Anti-bubble dynamics : the drainage of an air film with viscous interfaces. Physical review letters, 109(26) :264502, 2012.
- [32] Bernard Cabane and Rodolphe Vuilleumier. The physics of liquid water. Comptes Rendus Geoscience, 337(1-2) :159–171, 2005.
- [33] Vance Bergeron. Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films. Langmuir, 13(13) :3474–3482, 1997.
- [34] JW McBain. Mobility of highly-charged micelles. Trans. Faraday Soc., 9 :99–101, 1913.
- [35] AI Rusanov. The wonderful world of micelles. Colloid Journal, 76(2) :121–126, 2014.
- [36] Willi H Hager. Wilfrid noel bond and the bond number. Journal of Hydraulic Research, 50(1) :3–9, 2012.
- [37] HM Princen. Shape of a fluid drop at a liquid-liquid interface. Journal of Colloid Science, 18(2) :178–195, 1963.
- [38] Miguel A.C. Teixeira, Steve Arscott, Simon J. Cox, and Paulo I.C. Teixeira. What is the Shape of an Air Bubble on a Liquid Surface? Langmuir, 31(51) :13708–13717, 2015.
- [39] Christophe Clanet, Caroline Cohen, Baptiste Darbois Texier, Etienne Reyssat, Jacco H Snoeijer, David Quéré, and Christophe Clanet. On the shape of giant soap bubbles. Proceedings of the National Academy of Sciences, 114(10) :2515–2519, 2017.
- [40] MM Nicolson. The interaction between floating particles. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, volume 45, pages 288–295. Cambridge University Press, 1949.
- [41] Y. Toba. Drop Production by Bursting of Air Bubbles on the Sea Surface Theoretical Study on the Shape of Floating Bubbles. The journal of the oceanographical society of Japan, 15(3) :121–130, 1959.
- [42] PD Howell. The draining of a two-dimensional bubble. Journal of Engineering Mathematics, 35(3) :251–272, 1999.
- [43] S Poulain, E Villermaux, and L Bourouiba. Ageing and burst of surface bubbles. Journal of Fluid Mechanics, 851 :636–671, 2018.
- [44] Karol J Mysels. Soap films : studies of their thinning and a bibliography. Pergamon press, 1959.
- [45] Nicolas Adami and Hervé Caps. Capillary-driven two-dimensional buoyancy in vertical soap films. EPL (Europhysics Letters), 106(4) :46001, 2014.

- [46] R Bruinsma. Theory of hydrodynamic convection in soap films. Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, 216(1-2) :59–76, 1995.
- [47] Vincent Adriaan Nierstrasz and Gert Frens. Marginal regeneration in thin vertical liquid films. Journal of colloid and interface science, 207(2) :209–217, 1998.
- [48] HN Stein. On marginal regeneration. Advances in Colloid and Interface Science, 34 :175–190, 1991.
- [49] Jean-Luc Joye, George J Hirasaki, and Clarence A Miller. Asymmetric drainage in foam films. Langmuir, 10(9) :3174–3179, 1994.
- [50] Jean-Luc Joye, George J Hirasaki, and Clarence A Miller. Numerical simulation of instability causing asymmetric drainage in foam films. Journal of colloid and interface science, 177(2) :542–552, 1996.
- [51] Emil Manev, Roumen Tsekov, and Boryan Radoev. Effect of thickness non-homogeneity on the kinetic behaviour of microscopic foam film. Journal of Dispersion Scien and Technology, 18(6-7) :769–788, 1997.
- [52] Achod Aradian, P-G G. De Gennes, Elie Raphael, and P-G G. De Gennes. “Marginal pinching” in soap films. EPL (Europhysics Letters), 55(6) :834, 2001.
- [53] P D Howell, Howard A Stone, and Howell. On the absence of marginal pinching in thin free films. European Journal of Applied Mathematics, 16(5) :569–582, 2005.
- [54] Vincent Adriaan Nierstrasz and Gert Frens. Marginal regeneration and the marangoni effect. Journal of colloid and interface science, 215(1) :28–35, 1999.
- [55] Jacopo Seiwert, Ronan Kervil, Soniraks Nou, Isabelle Cantat, Jacopo Seiwert, Ronan Kervil, Soniraks Nou, Isabelle Cantat, Velocity Field, and Vertical Foam. Velocity Field in a Vertical Foam Film. Phys. Rev. Lett., 118(4) :48001, jan 2017.
- [56] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. Hydrodynamique physique. CNRS Editions, 2001.
- [57] Elisabeth Vitou. L’art de l’ingénieur de Perronet à Caquot : l’innovation scientifique liée à la pratique. Presses Ponts et Chaussées, 2004.
- [58] Jean-Claude André and Gérard De Moor. Navier, un honnête homme de la mécanique, et les équations de navier-stokes. La Météorologie, 2005.
- [59] George Gabriel Stokes. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums, volume 9. Pitt Press Cambridge, 1851.
- [60] Osborne Reynolds. Xxix. an experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. Philosophical Transactions of the Royal society of London, (174) :935–982, 1883.
- [61] Nikolaus Rott. Note on the history of the reynolds number. Annual review of fluid mechanics, 22(1) :1–12, 1990.
- [62] Lorène Champougny, Emmanuelle Rio, Frédéric Restagno, and Benoit Scheid. The break-up of free films pulled out of a pure liquid bath. Journal of fluid mechanics, 811 :499–524, 2017.
- [63] Lorène Champougny, Matthieu Roché, Wiebke Drenckhan, and Emmanuelle Rio. Life and death of not so “bare” bubbles. Soft Matter, 12(24) :5276–5284, 2016.
- [64] Steffen Berg, Eric A Adelizzi, and Sandra M Troian. Experimental study of entrainment and drainage flows in microscale soap films. Langmuir, 21(9) :3867–3876, 2005.

- 
- [65] Jacopo Seiwert, Benjamin Dollet, and Isabelle Cantat. Theoretical study of the generation of soap films : role of interfacial visco-elasticity. Journal of Fluid Mechanics, 739 :124–142, 2014.
- [66] Nick Jaensson and Jan Vermant. Tensiometry and rheology of complex interfaces. Current opinion in colloid & interface science, 2018.
- [67] MJ Boussinesq. Sur l’existence d’une viscosité superficielle, dans la mince couche de transition séparant un liquide d’un autre fluide contigu. Ann. Chim. Phys, 29 :349–357, 1913.
- [68] LE Scriven. Dynamics of a fluid interface equation of motion for newtonian surface fluids. Chemical Engineering Science, 12(2) :98–108, 1960.
- [69] Paul Stevenson. Remarks on the shear viscosity of surfaces stabilised with soluble surfactants. Journal of Colloid and Interface Science, 290(2) :603–606, 2005.
- [70] Olivier Pitois, C Fritz, and M Vignes-Adler. Liquid drainage through aqueous foam : study of the flow on the bubble scale. Journal of colloid and interface science, 282(2) :458–465, 2005.
- [71] Bernard Cabane and Sylvie Hénon. Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels. Belin, 2015.
- [72] G. Debrégeas, P. G. De Gennes, and F. Brochard-Wyart. The life and death of ‘bare’ viscous bubbles. Science, 279(5357) :1704–1707, 1998.
- [73] Franck Pigeonneau and Antoine Sellier. Low-reynolds-number gravity-driven migration and deformation of bubbles near a free surface. Physics of Fluids, 23(9) :092102, 2011.
- [74] Helena Kočárková, Florence Rouyer, and Franck Pigeonneau. Film drainage of viscous liquid on top of bare bubble : Influence of the bond number. Physics of Fluids, 25(2) :022105, 2013.
- [75] M. Saad Bhamla, Caroline E. Giacomini, Caroline Balemans, and Gerald G. Fuller. Influence of interfacial rheology on drainage from curved surfaces. Soft Matter, 10(36) :6917–6925, 2014.
- [76] Geoffrey Ingram Taylor. The dynamics of thin sheets of fluid. iii. disintegration of fluid sheets. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 253(1274) :313–321, 1959.
- [77] FEC Culick. Comments on a ruptured soap film. Journal of applied physics, 31(6) :1128–1129, 1960.
- [78] Lorène Champougny. Génération et rupture de films liquides minces. PhD thesis, 2015.
- [79] L LANDAU. Dragging of a liquid by a moving plate. Acta Phys.-chim. URSS, 17 :42–53, 1942.
- [80] Adrien Bussonnière, Evgenia Shabalina, Xavier Ah-Thon, Mickaël Le Fur, and Isabelle Cantat. Dynamical coupling between connected foam films by interface transfer across the menisci. arXiv preprint arXiv :1902.07076, 2019.
- [81] Lorène Champougny, Benoit Scheid, Frédéric Restagno, Jan Vermant, and Emmanuelle Rio. Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films. Soft matter, 11(14) :2758–2770, 2015.

- [82] N Adami and Herve Caps. Surface tension profiles in vertical soap films. Physical Review E, 91(1) :013007, 2015.
- [83] Paul Stevenson. Remarks on the shear viscosity of surfaces stabilised with soluble surfactants. Journal of colloid and interface science, 290(2) :603–606, 2005.
- [84] A Saint-Jalmes, Y Zhang, and D Langevin. Quantitative description of foam drainage : Transitions with surface mobility. The European Physical Journal E, 15(1) :53–60, 2004.
- [85] Jean Perrin. Mouvement brownien et grandeurs moléculaires. Radium (Paris), 6(12) :353–360, 1909.
- [86] Irving Langmuir. The evaporation of small spheres. Physical review, 12(5) :368, 1918.
- [87] N.A. Fuchs. Evaporation and droplet growth in gaseous media. Pergamon Press, 1959.
- [88] PT Tsilingiris. Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 c. Energy Conversion and Management, 49(5) :1098–1110, 2008.
- [89] David R Lide. CRC handbook of chemistry and physics, volume 85. CRC press, 2004.
- [90] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greb Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. Nature, 389(6653) :827, 1997.
- [91] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greg Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. Physical review E, 62(1) :756, 2000.
- [92] Hyoungsoo Kim, François Boulogne, Eujin Um, Ian Jacobi, Ernie Button, and Howard A Stone. Controlled uniform coating from the interplay of marangoni flows and surface-adsorbed macromolecules. Physical review letters, 116(12) :124501, 2016.
- [93] Emma L Talbot, Lisong Yang, Arganthea Berson, and Colin D Bain. Control of the particle distribution in inkjet printing through an evaporation-driven sol–gel transition. ACS applied materials & interfaces, 6(12) :9572–9583, 2014.
- [94] CJ Sanders and JP Holman. Franz grashof and the grashof number. International Journal of Heat and Mass Transfer, 15(3) :562–563, 1972.
- [95] PL Kelly-Zion, CJ Pursell, Sawan Vaidya, and Jaskirat Batra. Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 381(1-3) :31–36, 2011.
- [96] Benjamin Dollet and François Boulogne. Natural convection above circular disks of evaporating liquids. Physical Review Fluids, 2(5) :1–10, 2017.
- [97] B v Derjaguin and L Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Progress in Surface Science, 43(1-4) :30–59, 1993.
- [98] Evert Johannes Willem Verwey, Jan Theodoor Gerard Overbeek, and K Van Nes. Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [99] A. Vrij. Free Liquid Films. Discussions Faraday Society, 42 :23–33, 1966.

- 
- [100] Lee R White. van der waals interaction energy and disjoining pressure at small separation. Journal of colloid and interface science, 343(1) :338–343, 2010.
- [101] A Vrij and J Th G Overbeek. Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness. Journal of the American Chemical Society, 90(12) :3074–3078, 1968.
- [102] J. B. Rijnbout, W. A B Donners, and A. Vrij. Light scattering from soap films. Nature, 249(5454) :242, 1974.
- [103] Hugo C Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. physica, 4(10) :1058–1072, 1937.
- [104] T Gilet, T Scheller, E Reyssat, N Vandewalle, and S Dorbolo. How long will a bubble be ? Physics.Flu-Dyn, 2007.
- [105] Benjamin Haffner, Jonathan Lalieu, Peter Richmond, and Stefan Hutzler. Can soap films be used as models for mortality studies ? Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, 508 :461–470, 2018.
- [106] Baptiste Néel and Emmanuel Villermaux. The spontaneous puncture of thick liquid films. Journal of Fluid Mechanics, 838 :192–221, 2018.
- [107] Emmanuelle Rio and Anne Laure Bianco. Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence. ChemPhysChem, 15(17) :3692–3707, 2014.
- [108] Pierre-Gilles de Gennes. Some remarks on coalescence in emulsions or foams. Chemical engineering science, 56(19) :5449–5450, 2001.
- [109] Lorène Champougny, Jonas Miguet, Robin Henaff, Frederic Restagno, Francois Boulogne, and Emmanuelle Rio. Influence of evaporation on soap film rupture. Langmuir, 34(10) :3221–3227, 2018.
- [110] AP Brady. Surface tensions of aqueous solutions of two foam-fractionated detergents. The Journal of Physical Chemistry, 53(1) :56–67, 1949.
- [111] Gilbert D Miles and Leo Shedlovsky. Minima in surface tension–concentration curves of solutions of sodium alcohol sulfates. The journal of physical chemistry, 48(1) :57–62, 1944.
- [112] Jérôme Delacotte. Rôle des interfaces et du confinement dans les films minces liquides. PhD thesis, 2009.
- [113] A Sheludko. Thin liquid films. Advances in Colloid and Interface Science, 1(4) :391–464, 1967.
- [114] Dimo Platikanov. Professor alexei scheludko. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 104(1) :v–viii, 1995.
- [115] François Boulogne. Cheap and versatile humidity regulator for environmentally controlled experiments. arXiv preprint arXiv :1903.08952, 2019.
- [116] V.K.L. Mer, American Chemical Society. Division of Colloid, and Surface Chemistry. Retardation of Evaporation by Monolayers : Transport Processes. Academic Press, 1962.
- [117] Laurie Saulnier, Lorène Champougny, Gaël Bastien, Frédéric Restagno, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. A study of generation and rupture of soap films. Soft Matter, 10(16) :2899–2906, 2014.

- [118] Jérôme Delacotte, Lorraine Montel, Frédéric Restagno, Benoît Scheid, Benjamin Dollet, Howard A Stone, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. Plate coating : influence of concentrated surfactants on the film thickness. Langmuir, 28(8) :3821–3830, 2012.
- [119] Olivier Ou Ramdane and David Quéré. Thickening factor in marangoni coating. Langmuir, 13(11) :2911–2916, 1997.
- [120] Franck Pigeonneau, Helena Kočárková, and Florence Rouyer. Stability of vertical films of molten glass due to evaporation. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 408 :8–16, 2012.
- [121] N Pagureva, S Tcholakova, K Rusanova, N Denkov, and Tatiana Dimitrova. Factors affecting the coalescence stability of microbubbles. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 508 :21–29, 2016.
- [122] Cosima Stubenrauch and Khristo Khristov. Foams and foam films stabilized by CnTAB : Influence of the chain length and of impurities. Journal of Colloid and Interface Science, 286(2) :710–718, 2005.
- [123] Vincent Miralles, Emmanuelle Rio, Isabelle Cantat, and Marie Caroline Jullien. Investigating the role of a poorly soluble surfactant in a thermally driven 2D microfoam. Soft Matter, 12(33) :7056–7062, 2016.
- [124] Sam Dehaeck, Alexey Rednikov, and Pierre Colinet. Vapor-based interferometric measurement of local evaporation rate and interfacial temperature of evaporating droplets. Langmuir, 30(8) :2002–2008, 2014.
- [125] Lorène Champougny, Jonas Miguet, Robin Henaff, Frédéric Restagno, François Boulogne, and Emmanuelle Rio. Influence of Evaporation on Soap Film Rupture. Langmuir, 34(10) :3221–3227, 2018.
- [126] Dotchi Exerowa and Pyotr M Kruglyakov. Foam and foam films : theory, experiment, application, volume 5. Elsevier, 1997.
- [127] Fanny Seychelles. Turbulence bidimensionnelle et convection thermique : système modèle pour étudier les évènements rares en turbulence atmosphérique. PhD thesis, 2008. Thèse de doctorat dirigée par Kellay, Hamid Laser, matière et nanosciences Bordeaux 1 2008.
- [128] K Golemanov, ND Denkov, S Tcholakova, M Vethamuthu, and A Lips. Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. Langmuir, 24(18) :9956–9961, 2008.
- [129] W Drenckhan, H Ritacco, Arnaud Saint-Jalmes, A Saugey, P McGuinness, A Van der Net, Dominique Langevin, and Denis Weaire. Fluid dynamics of rivulet flow between plates. Physics of Fluids, 19(10) :102101, 2007.
- [130] JR Lu, IP Purcell, EM Lee, EA Simister, RK Thomas, AR Rennie, and J Penfold. The composition and structure of sodium dodecyl sulfate-dodecanol mixtures adsorbed at the air-water interface : a neutron reflection study. Journal of Colloid and Interface science, 174(2) :441–455, 1995.
- [131] Tinihau Meuel and Hamid KELLAY. Cyclones dans une bulle de savon. In Congrès français de mécanique. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc, 92400 Courbevoie, France . . . , 2013.
- [132] Josiah Willard Gibbs. The scientific papers of J. Willard Gibbs, volume 1. Longmans, Green and Company, 1906.

- [133] S Chandrasekhar Hydrodynamic. hydromagnetic stability oxford university press, 1961.
- [134] Hans A Krebs, David Wiggins, Marion Stubbs, Alberto Sols, and Francisco Bedoya. Studies on the mechanism of the antifungal action of benzoate. Biochemical Journal, 214(3) :657–663, 1983.
- [135] Remy Mensire. Hydrodynamics of oil in contact with an aqueous foam : wetting, imbibition dynamics and flow in rough confined media. PhD thesis, 2016.
- [136] Nikolai D. Denkov. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. Langmuir, 20(22) :9463–9505, 2004.
- [137] A Katrin Laos, B Evelin Kirs, C Anna Kikkas, and D Toomas Paalme. Crystallization of the supersaturated sucrose solutions in the presence of fructose, glucose and corn syrup. In Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), 2007.
- [138] CJ Oss Van, RJ Good, and MK Chaudhury. Determination off the hydrophobia interaction energy-application to separation processes. Separation Science and Technology, 22(1) :1–24, 1987.
- [139] Carel J Van Oss, Manoj K Chaudhury, and Robert J Good. Interfacial lifshitzvan der waals and polar interactions in macroscopic systems. Chemical Reviews, 88(6) :927–941, 1988.
- [140] Geelsu Hwang, Chang-Ha Lee, Ik-Sung Ahn, and Byung Jin Mhin. Determination of reliable lewis acid–base surface tension components of a solid in lw–ab approach. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 17(1) :125–129, 2011.
- [141] Mohammed Mathlouthi and Philippe Reiser. Sucrose : properties and applications. Springer Science & Business Media, 2012.
- [142] A. Docoslis, R. F. Giese, and C. J. Van Oss. Influence of the water-air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic solutes. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces, 19(2) :147–162, 2000.
- [143] Edward Wight Washburn and Clarence Jay West. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, volume 4.
- [144] V. Aroulmoji, V. Aguié-Béghin, M. Mathlouthi, and R. Douillard. Effect of sucrose on the properties of caffeine adsorption layers at the air/solution interface. Journal of Colloid and Interface Science, 276(2) :269–276, 2004.
- [145] Mani Upreti, Ken Strassburger, You L Chen, Shaoxiong Wu, and Indra Prakash. Solubility enhancement of steviol glycosides and characterization of their inclusion complexes with gamma-cyclodextrin. International journal of molecular sciences, 12(11) :7529–7553, 2011.
- [146] V. R.N. Telis, J. Telis-Romero, H. B. Mazzotti, and A. L. Gabas. Viscosity of aqueous carbohydrate solutions at different temperatures and concentrations. International Journal of Food Properties, 10(1) :185–195, 2007.
- [147] Roger Darros-Barbosa, Murat O Balaban, and Arthur A Teixeira. Temperature and concentration dependence of density of model liquid foods. International Journal of Food Properties, 6(2) :195–214, 2003.
- [148] Xueliang Li, Stoyan I. Karakashev, Geoffrey M. Evans, and Paul Stevenson. Effect of environmental humidity on static foam stability. Langmuir, 28(9) :4060–4068, 2012.

- [149] Maxime Schneider. *Stabilité et rhéologie des mousses d'émulsions attractives*. PhD thesis, 2018. Thèse de doctorat dirigée par Salonen, Anniina et Langevin, Dominique Physique Paris Saclay 2018.
- [150] Anniina Salonen, Cyprien Gay, Armando Maestro, Wiebke Drenckhan, and Emmanuelle Rio. Arresting bubble coarsening : A two-bubble experiment to investigate grain growth in the presence of surface elasticity. *EPL (Europhysics Letters)*, 116(4) :46005, 2017.
- [151] John J Carroll. A Historical View. (2) :91–92, 1993.
- [152] William Henry. Downloaded from [rstl.royalsocietypublishing.org](http://rstl.royalsocietypublishing.org) on January 4, 2010. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1802.
- [153] John J Carroll, John D Slupsky, and Alan E Mather. The solubility of carbon dioxide in water.pdf, 1991.
- [154] P. Ciais, C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao, and P. Thornton. *Carbon and Other Biogeochemical Cycles*, book section 6, page 465–570. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [155] Søren Peter Lauritz Sørensen. *Enzymstudien II : Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen*. Springer-Verlag, 1909.
- [156] Oscar R. Enríquez, Christian Hummelink, Gert Wim Bruggert, Detlef Lohse, Andrea Prosperetti, Devaraj Van Der Meer, and Chao Sun. Growing bubbles in a slightly supersaturated liquid solution. *Review of Scientific Instruments*, 84(6), 2013.
- [157] Steven Lubetkin and Mark Blackwell. The nucleation of bubbles in supersaturated solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 126(2) :610–615, 1988.
- [158] Norman Neill Greenwood and Alan Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [159] SF Jones, GM Evans, and KP Galvin. Bubble nucleation from gas cavities—a review. *Advances in colloid and interface science*, 80(1) :27–50, 1999.
- [160] S Teerasong, S Chan-Eam, K Sereenonchai, N Amornthammarong, N Ratanawimarnwong, and D Nacapricha. A reagent-free sia module for monitoring of sugar, color and dissolved co2 content in soft drinks. *Analytica chimica acta*, 668(1) :47–53, 2010.
- [161] R Alex Speers and AJ MacIntosh. Carbon dioxide solubility in beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 71(4) :242–247, 2013.
- [162] PM Wilt. Nucleation rates and bubble stability in water-carbon dioxide solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 112(2) :530–538, 1986.
- [163] Edvard A Hemmingsen. Cavitation in gas- supersaturated solutions. *Journal of Applied Physics*, 46(1) :213–218, 1975.
- [164] Bernard Bourdon, Paolo Di Marco, Rafael Riobóo, Marco Marengo, and Joël De Coninck. Enhancing the onset of pool boiling by wettability modification on nanometrically smooth surfaces. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 45 :11–15, 2013.

- [165] Gérard Liger-Belair, Alexandra Conreux, Sandra Villaume, and Clara Cilindre. Monitoring the losses of dissolved carbon dioxide from laser-etched champagne glasses. Food research international, 54(1) :516–522, 2013.
- [166] Nicolas Taccoen, François Lequeux, Deniz Z Gunes, and Charles N Baroud. Probing the mechanical strength of an armored bubble and its implication to particle-stabilized foams. Physical Review X, 6(1) :011010, 2016.
- [167] LD Landau and EM Lifshitz. Statistical physics (course of theoretical physics vol 5). 1958.
- [168] Paul S Epstein and Milton S Plesset. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. The Journal of Chemical Physics, 18(11) :1505–1509, 1950.
- [169] Oscar R. Enríquez, Chao Sun, Detlef Lohse, Andrea Prosperetti, and Devaraj Van Der Meer. The quasi-static growth of CO<sub>2</sub> bubbles. Journal of Fluid Mechanics, 741 :1–9, 2014.
- [170] LE Scriven. On the dynamics of phase growth. Chemical engineering science, 10(1-2) :1–13, 1959.
- [171] Antien Frances Zuidberg. Physics of foam formation on a solid surface in carbonated liquids. Zuidberg, 1997.
- [172] SG Bankoff. Diffusion-controlled bubble growth. In Advances in Chemical Engineering, volume 6, pages 1–60. Elsevier, 1966.
- [173] G. S. Barker, B. Jefferson, and S. J. Judd. The control of bubble size in carbonated beverages. Chemical Engineering Science, 57(4) :565–573, 2002.
- [174] Chris GJ Bisperink and Albert Prins. Bubble growth in carbonated liquids. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 85(2-3) :237–253, 1994.
- [175] Gérard Liger-Belair, Florine Sternenberg, Stéphane Brunner, Bertrand Robillard, and Clara Cilindre. Bubble dynamics in various commercial sparkling bottled waters. Journal of Food Engineering, 163(April) :60–70, 2015.
- [176] Bram M Borkent, Stephan Gekle, Andrea Prosperetti, and Detlef Lohse. Nucleation threshold and deactivation mechanisms of nanoscopic cavitation nuclei. Physics of fluids, 21(10) :102003, 2009.
- [177] Ji Lv, Kaixin Ren, and Yakun Chen. Co<sub>2</sub> diffusion in various carbonated beverages : A molecular dynamics study. The Journal of Physical Chemistry B, 122(5) :1655–1661, 2018.
- [178] Gerard Liger-Belair, Elise Prost, Maryline Parmentier, Philippe Jeandet, and Jean-Marc Nuzillard. Diffusion coefficient of co<sub>2</sub> molecules as determined by <sup>13</sup>C nmr in various carbonated beverages. Journal of agricultural and food chemistry, 51(26) :7560–7563, 2003.
- [179] Rolf Sander. Compilation of henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent. Atmospheric Chemistry & Physics, 15(8), 2015.
- [180] Adrian Daerr and Adrien Mogne. Measuring liquid surface tension through the pendent drop method : description of a measurement bench and an ImageJ Plugin. pages 1–12.
- [181] JF Padday, AR Pitt, and RM Pashley. Menisci at a free liquid surface : surface tension from the maximum pull on a rod. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases, 71 :1919–1931, 1975.



**Titre :** Amincissement et stabilité de bulles de surface

**Mots clés :** films minces, stabilité, évaporation, bulles, régénération marginale, sursaturation

**Résumé :** Ce travail de thèse a été réalisé en partenariat avec PepsiCo. La problématique initiale repose sur l'observation de la quantité de mousse créée lorsque l'on verse un liquide sursaturé, comme une boisson gazeuse, dans un verre. En effet, l'ajout d'une très petite quantité d'édulcorant, représentative des concentrations trouvées dans les sodas sans sucre, induit une quantité de mousse significativement plus importante que pour du sucre blanc traditionnel à une concentration 200 fois plus importante. L'édulcorant utilisé ici est un extrait de la plante *stevia rebaudiana*, utilisée depuis des centaines voire des milliers d'années en Amérique du Sud.

Des expériences modèles sont proposées pour étudier en détail deux aspects du problème posé : le taux de production de bulles dans le milieu sursaturé et leur taux d'extinction à la surface. Une première expérience visant à caractériser le grossissement d'une bulle dans un milieu sursaturé a été mise

en place. Les notions de base sont présentées ainsi qu'un dispositif expérimental. D'autre part, des études sur la stabilité de bulles et de films forment le cœur du manuscrit.

Les résultats essentiels de ce travail concernent la stabilité et le drainage de bulles à la surface d'un bain liquide. Des mesures de l'impact de différents ingrédients communément ajoutés dans des sodas sur les temps de vie de bulles sont présentées. Par ailleurs, les effets de la taille et de l'humidité ambiante sont mesurés sur des milliers de bulles d'eau savonneuse grâce à une expérience automatisée. Un modèle décrivant le drainage et l'évaporation convective permet de décrire le temps de vie mesuré. En outre, un modèle décrivant l'impact de la régénération marginale sur l'amincissement des films est présenté et confronté à l'expérience. Les résultats montrent que ce phénomène contrôle l'amincissement du film dans son ensemble.

**Title:** Thinning and stability of surface bubbles

**Keywords:** thin films, stability, evaporation, bubbles, marginal regeneration, supersaturation

**Abstract:** The thesis work was done in collaboration with PepsiCo. The initial problem is based on the observation of the quantity of foam created when a supersaturated liquid, such as a carbonated beverage, is poured into a glass. Indeed, the addition of a very small amount of sweetener, representative of the concentrations found in sugar-free sodas, induces a significantly greater amount of foam than for traditional white sugar at a concentration 200 times greater. The sweetener used here is an extract of the plant *stevia rebaudiana* used for hundreds if not thousands of years in South America.

Model experiments are proposed to study in detail two aspects of the problem: the rate of production of bubbles in the supersaturated medium and their rate of extinction at the surface. A first experiment aimed at characterizing the rate of production of bubble within a supersaturated medium. The basic notions are pre-

sented as well as an experimental procedure. On the other hand, studies on the stability of bubbles and films form the core of the manuscript.

The main results of this work concern the stability and the drainage of bubbles at the surface of a liquid bath. Measurements of the impact of various ingredients commonly added in sodas on bubbles lifetime are presented. In addition, the effects of bubbles size and environmental humidity are measured on thousands of soapy bubbles, making use an automated setup. A model describing the drainage and the convective evaporation of the thin film is used to describe the measured lifetimes. Finally, a model describing the impact of marginal regeneration on the film thinning is presented and confronted with experimental data. The results show that this phenomenon controls the thinning of the film as a whole.

