

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MICRO-EXPLOSION
D'UNE GOUTTE D'EMULSION D'EAU DANS L'HUILE :
IMPACT DE LA GRANULOMETRIE DE LA PHASE
DISPERSEE.

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Energétique
Spécialité : Thermique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Ernesto MURA

Le 14 juin 2011, devant le jury ci-dessous

Président M. MASSOLI Patrizio	Dir. De Recherche	IM-CNR, Napoli (Italie)
Rapporteurs M. BONJOUR Jocelyn M. STUTZ Benoît	Professeur Professeur	INSA-Lyon Polytech'Savoie
Examineurs M. BELLENOUE Marc M. BELLETTRE Jérôme M. JOSSET Christophe M. LOUBAR Khaled M.TAZEROUT Mohand	Professeur Professeur Maître de Conf. Chargé de Recherche Professeur	ENSMA, Poitiers Polytech'Nantes Polytech'Nantes École des Mines de Nantes École des Mines de Nantes

Directeur de thèse : Jérôme BELLETTRE
Co-encadrants : Christophe JOSSET et Khaled LOUBAR

ED :

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord les personnes qui ont eu confiance en moi et rendu possible cette aventure : Jérôme Bellettre et Arnaud Delebarre. Merci à mes co-encadrants : Christophe Josset, pour ses conseils et sa curiosité scientifique, et Khaled Loubar. Merci à Guillaume Huchet pour sa contribution et à Patrizio Massoli qui a aussi donné de la profondeur à ce travail.

Je suis reconnaissant à M. Jocelyn Bonjour, Professeur à l'INSA de Lyon et à M. Benoît Stutz, Professeur à Polytech'Savoie pour l'enthousiasme qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteurs.

J'exprime ma gratitude aux deux grandes familles qui m'ont accueilli pendant ces trois années : le département DSEE de l'Ecole des Mines de Nantes et le laboratoire de Thermocinétique (LTN) de Politech'Nantes. En particulier, je tiens à remercier les directeurs Laurence Le Coq, toujours prête à écouter et à trouver une solution, et Didier Delaunay pour m'avoir accepté dans son laboratoire. Merci aussi au Professeur Mohand Tazerout pour son support efficace et discret.

Merci à toutes les personnes (doctorants, techniciens etc.) qui, directement ou indirectement, ont partagé avec moi les plus petits moments. Un remerciement spécial à Dominique Briand pour son amitié plus que pour son travail toujours excellent. Un autre merci à Gwenaël B., Jérôme D., Nicolas B. et Nicolas L. pour avoir eu la patience d'écouter toutes mes *petites questions*.

Merci à tous mes amis de Nantes : Mario, Jim, Philippe, Adrien, Stéphane, Hélène, Delphine, Sgp & François, Giulia & Remi et encore bien d'autres.

Enfin, un grand merci à Rita et Novella.

Sommaire

Introduction	4
Chapitre 1 :	11
État de l'art Bibliographique	11
1.1 Combustion d'une émulsion.....	11
1.1.1 Introduction	11
1.1.2 Utilisation de l'eau dans les émulsions.....	12
<i>Effets de la présence d'eau dans une flamme</i>	15
1.2 Les émulsions d'eau dans l'huile	19
1.2.1 Caractérisation.....	19
1.2.2 Viscosité.....	20
1.2.3 Aspects thermodynamiques d'une émulsion : tension superficielle γ	21
1.2.4 Réalisation des émulsions.....	22
1.2.5 Stabilité.....	25
1.2.6 Différents types d'émulsions	28
1.3. Phénomène de Micro-Explosion	29
1.3.1. Introduction	29
1.3.2. Approche Thermodynamique : la Métastabilité	31
1.3.3. Rupture de l'état métastable et formation de l'embryon de vapeur.....	35
1.4 Approche expérimentale à la micro-explosion.....	42
1.4.1 Introduction	42
1.4.2 Micro-explosion d'une goutte suspendue.....	43
1.4.3 Micro-explosion d'une goutte en chute libre (<i>drop tower</i>).....	50
1.4.4 Micro-explosion d'une goutte sur une surface chaude : effet Leidenfrost.....	52
1.4.5 Autres techniques utilisables	56
1.4.6 Aspects de la modélisation de la micro-explosion.....	56
Chapitre 2 :	59
Etude expérimentale de l'atomisation d'une émulsion d'eau dans l'huile	59
2.1 Introduction	59
2.2 Réalisation des émulsions W/O.....	59
2.2.1 Etude de la région de stabilité des émulsions	59
2.3 Dispositif expérimental	64
2.4 Résultats	66
2.4.1 Acquisition des images et traitement de données	71
2.4.2 Analyse des données.....	76
2.5 Conclusion	87
Chapitre 3 :	89
Caractérisation des émulsions par analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	89
3.1 Introduction	89

3.1.1 Microcalorimètres	89
3.1.2 Fonctionnement de la DSC	90
<i>Analyse thermique différentielle</i>	90
<i>Expériences avec la DSC</i>	92
3.2 DSC et changement de phase d'une émulsion.....	94
3.2.1 Théorie général.....	94
3.2.2 Caractérisation d'une émulsion.....	94
3.3 Changement de phase liquide vapeur de la phase dispersé	96
3.3.1 Relation théorique entre T_{vap} et R_d	97
3.4 Equipement et protocole expérimentale	101
3.4.1 Caractérisation des émulsions	101
3.4.2 Capsules expérimentales	103
3.4.3 Cycle de température.....	104
3.4.4 Evaluation de la masse de l'échantillon	107
3.5 Résultats	108
3.5.1 Protocole expérimental.....	108
3.5.2 Relation entre T_{vap} et r_{eau}	110
3.5.3 Considération théorique	114
3.6 Conclusion.....	116
Chapitre 4 : Etude de la température de la goutte d'émulsion pendant l'effet Leidenfrost.	119
4.1 Equipement expérimental.....	119
4.1.1 Système d'acquisition de la température	119
4.1.2 Système d'acquisition des images	121
4.1.3 Synchronisation.....	122
4.2 Résultats	123
4.3 Conclusion.....	131
Conclusion.....	131
Nomenclature	
Référence	
Annexe A	
Annexe B	
Annexe C	

Introduction

L'élimination et la valorisation des produits huileux et gras sont particulièrement cruciales dans l'ouest de la France où l'industrie agro-alimentaire est très implantée. Les stocks de ces déchets s'accroissent proportionnellement à la production. Ces résidus ont un potentiel énergétique très important et leur pouvoir calorifique inférieur (PCI) est peu différent de celui des carburants conventionnels comme le Diesel.

Il est cependant impossible de les utiliser comme carburants sans produire une grande quantité de polluants, tout comme pour les produits intermédiaires de la distillation du pétrole (comme le fioul lourd). Afin de valoriser énergétiquement ces produits, il est nécessaire de faire varier leurs propriétés physiques et/ou chimiques.

L'émulsification avec l'eau est considérée comme étant une technique prometteuse car elle permet d'obtenir de bons résultats à partir de graisses animales, huiles végétales et hydrocarbures lourds, tant au niveau de la combustion [1] que des émissions de polluants [2]. Plusieurs thèses ont déjà contribué à l'amélioration des connaissances des propriétés de telles émulsions [3,4].

Les avantages liés à la présence de l'eau ont des origines différentes : une partie est attribuée à une interaction d'origine chimique et une autre à une interaction d'origine physique. Une contribution importante au niveau physique est apportée par le phénomène de *micro-explosion*.

Ce phénomène, spécifique d'un combustible émulsionné, est dû à la vaporisation brutale des gouttelettes d'eau ayant atteint ou dépassé la température de saturation (100°C pour de l'eau à la pression atmosphérique). Elle consiste en la dislocation mécanique de la goutte d'émulsion dans un laps de temps très court.

L'énergie libérée à ce moment rompt la coquille d'huile distribuée autour de l'eau et cause sa fragmentation en plusieurs petites gouttelettes. La réduction de la taille des gouttelettes d'huile dans la flamme conduit à un processus de vaporisation de l'huile efficace et permettant une bonne combustion.

En effet, dans toutes les applications proposées, les résultats montrent une forte réduction des monoxydes de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO_x) et des particules à l'échappement [1, 5, 6]. Par exemple, Nazha et Crookes en 1984 [6] ont évalué, dans une chaudière, les effets de la micro-explosion sur les produits de la combustion générés par une émulsion d'eau dans du fioul domestique. Les résultats montrent une forte réduction de la formation de suie sur la base d'un volume d'eau optimal (5%_{vol}) (Figure1). En outre, en conséquence du phénomène de micro-explosion, le processus de combustion a été plus rapide dans le cas des émulsions.

Des résultats encourageants ont été aussi obtenus dans l'application des graisses animales émulsionnées avec de l'eau, aux moteurs à allumage par compression [7]. La combustion a été testée sur un moteur diesel monocylindre. Les résultats ont montré que l'apparition de la micro-explosion augmente la vitesse de combustion. Du point de vue des polluants produits, une forte baisse des émissions des hydrocarbonés, du monoxyde de carbone, d'oxyde d'azote et de suie a été enregistrée.

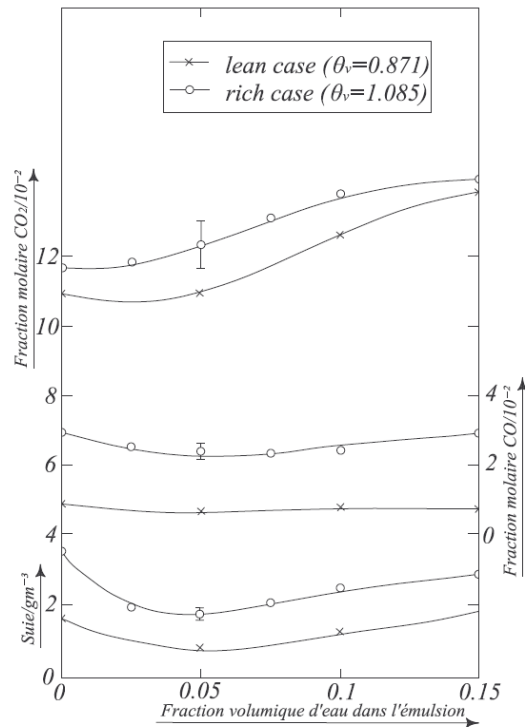


Fig.1. Produits de la combustion d'une émulsion d'eau dans du fioul domestique [6].

De nombreux travaux ont ainsi porté sur la compréhension et la maîtrise du phénomène de la micro-explosion. Du point de vue phénoménologique, on peut résumer l'histoire d'une goutte d'eau dispersée dans une matrice huileuse de la façon suivante:

Quand une goutte d'émulsion d'eau dans l'huile (water-in-oil d'où l'acronyme W/O) est chauffée, dans une flamme par exemple, la température de la goutte augmente et, en fonction de plusieurs variables (température d'ébullition, pression, quantité d'eau dans l'émulsion), peut dépasser la température de saturation du composant le plus volatil (l'eau en l'occurrence) sans que celle-ci ne change de phase [8]. Cet état est appelé *état métastable*. La rupture de cet état pourra survenir, sous l'action d'une petite perturbation, pour des températures inférieures ou égales à celles définies par la limite de métastabilité [9] ($(\partial P/\partial V)_T=0$), avec la germination et la croissance de noyaux de vapeur [10]. Ce changement d'état est initié par la nucléation de petits embryons de vapeur dans la phase liquide par un processus qui peut être de nature homogène ou hétérogène, en fonction de la présence ou non d'agents nucléants (impuretés, gaz dissout...) ou de sites préférentiels de nucléation surfacique (cavités, rugosité...).

Le résultat final de cette évolution est une importante croissance du taux de nucléation qui, suite d'une petite variation de la température, amène l'eau à une violente expansion de la phase vapeur [11, 12] comme présenté dans la Figure 2.

Dans le cas plus spécifique des émulsions d'eau dans un produit huileux, de nombreux travaux sur la micro-explosion ont été menés avec une approche très applicative [5,6].

Pour compléter cette "approche système", il est donc important de connaître finement le comportement d'une goutte d'émulsion dans les conditions qui sont celles d'une chambre de combustion. La réalisation des expériences dans une flamme, par exemple, incarne ce type d'approche [5]. Dans le cadre d'études plus locales (à l'échelle de la goutte), l'influence de la pression extérieure, du volume d'eau contenue, de la température et/ou du temps (*waiting time*) nécessaire à l'apparition de la micro-explosion, des gaz dissous dans l'eau, est généralement étudiée.

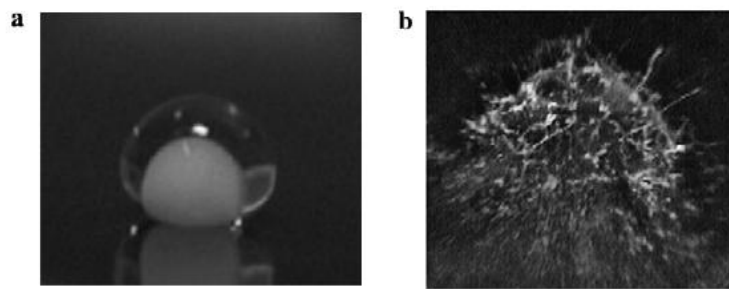


Fig.2. Images d'une goutte avant et après sa micro-explosion. [8]

Les différentes techniques expérimentales adoptées, telles que celles de la goutte suspendue (Figure 3), de la microgravité, de la goutte en chute libre, etc., ont ainsi conduit à acquérir une connaissance approfondie du phénomène.

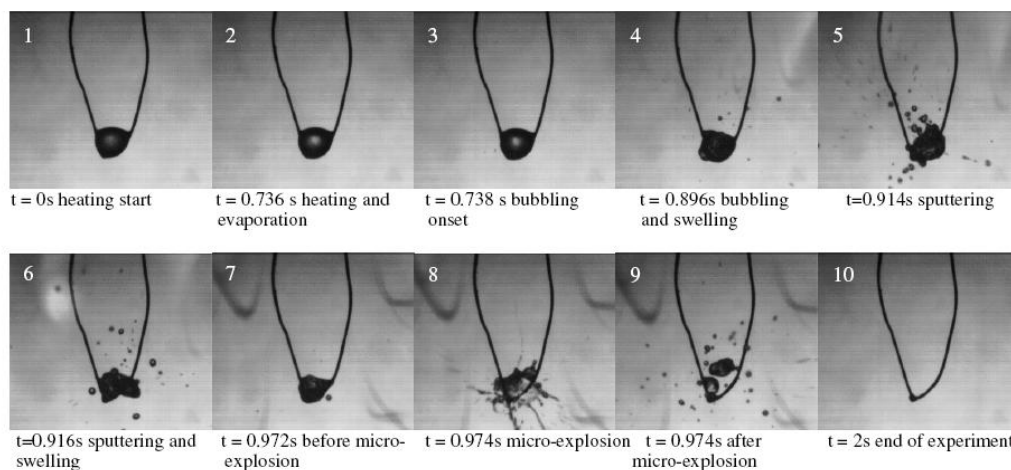


Fig.3. Chronologie d'une goutte d'émulsion suspendue [13].

Cependant, la littérature disponible révèle un manque d'information concernant le rôle de certaines caractéristiques physiques de l'émulsion sur l'efficacité de la fragmentation, notamment la granulométrie de la phase dispersée.

À la lumière des arguments présentés ci-dessus, ce document propose l'objectif scientifique suivant:

Identifier la relation existant entre les caractéristiques d'une émulsion (en termes de taille des gouttes d'eau dispersées) et le phénomène de micro-explosion (en termes d'efficacité de la fragmentation de l'huile).

Il conviendra pour cela de mettre en œuvre des techniques expérimentales originales : caméra rapide, techniques optiques de type ombroscopie, analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique....

Conséquences technologiques

L'un des inconvénients de l'utilisation de combustibles émulsionnés est la réduction du pouvoir calorifique inférieur (PCI) due à la présence d'eau. L'optimisation des caractéristiques internes de l'émulsion peut conduire à une réduction de la teneur en eau, tout en conservant les aspects positifs de cette technologie. En ce sens, ce document vise à contribuer à la maîtrise du phénomène de micro-explosion pour déterminer les caractéristiques optimales d'une émulsion.

Ce manuscrit, synthétisant les différents résultats obtenus se décompose en quatre parties.

Dans la première partie (chapitre1), l'état de l'art bibliographique est présenté selon quatre thèmes de base. Sont exposés les aspects de l'utilisation des combustibles émulsionnés dans les applications énergétiques ainsi que ceux concernant les aspects de base des émulsions et le phénomène de la micro-explosion. Enfin sont présentées les techniques expérimentales déjà utilisées par d'autres auteurs.

Dans un deuxième chapitre nous proposons une technique expérimentale, basée sur la capture d'image avec une caméra rapide, pour étudier les effets de la micro-explosion d'une série d'émulsions spécialement sélectionnées en fonction de la taille des gouttelettes d'eau dispersées. Afin de mettre en évidence la dépendance de la température de vaporisation des gouttelettes d'eau en fonction de leur diamètre, une analyse calorimétrique différentielle est appliquée à une même série d'émulsions dans le chapitre 3. Une analyse théorique du degré de métastabilité clôt le chapitre.

Enfin (chapitre 4), l'étude de la température de micro-explosion des émulsions considérées comme les plus représentatives a été effectuée à l'aide d'un thermocouple, inséré dans la goutte d'émulsion, et de la caméra rapide pour compléter cette étude.

Chapitre 1 :

État de l'art Bibliographique

1.1 Combustion d'une émulsion

1.1.1 Introduction

Aujourd'hui, les stocks de déchets graisseux et huileux d'origine animale et végétale sont soumis à la croissance en fonction de l'augmentation de la production des industries agro-alimentaires. Ces résidus ont un potentiel énergétique très important et leur pouvoir calorifique inférieur (PCI) n'est pas trop différent de celui des carburants conventionnels comme le Diesel. Certaines caractéristiques de ces produits sont présentées dans le tableau 1.1.

<i>Propriétés</i>		<i>Diesel</i>	<i>Graisse</i>	<i>Huile</i>
<i>Densité</i>	<i>kg/m³</i>	840	918	904
<i>PCI</i>	<i>kJ/Kg</i>	42490	39774	37000
<i>Viscosité</i>	<i>cst</i>	4,59	49,93	40
<i>Nombre cétane</i>		45-55	40-45	35-40
<i>Auto-Inflamme</i>	<i>°C</i>	75	96	120
<i>Carbone</i>	<i>%masse</i>	84-87	73	77,7
<i>Hydrogène</i>	<i>%masse</i>	33-16	12,3	11,6
<i>Oxygène</i>	<i>%masse</i>	0	12,5	10,8
<i>Souffre</i>	<i>%masse</i>	0,29	0	0

Tab.1.1. Propriétés du carburant Diesel, des graisses animales et des huiles végétales [7].

Cependant, ces produits ont une teneur en acides gras pouvant atteindre 70% en masse [14]. Il est donc impossible de les utiliser comme des carburants sans produire une grande quantité de polluants sans préparation préalable du combustible.

Le même sort attend les produits intermédiaires de la distillation du pétrole (fioul lourd). Ces produits, obtenus dans les tours de distillation à un stade intermédiaire entre le Diesel et le bitume, sont interdits sur le marché des hydrocarbures par les normes environnementales relatives aux résidus carbonés solides produits lors de la combustion [15].

Afin de valoriser ces produits du point de vue énergétique, il devient nécessaire d'intervenir pour faire varier leurs propriétés physiques et/ou chimiques.

La combustion des émulsions d'eau dans l'huile, après une phase initiale consécutive au premier choc pétrolier mondial des années 1970, redevient un sujet porteur depuis les années 1990 en raison de la hausse des prix des hydrocarbures d'origines fossiles. L'objectif est d'exploiter ces produits, considérés comme des déchets coûteux à éliminer, en termes de

produits énergétiques pour la production de chaleur (application dans les chaudières) ou d'électricité (moteur à combustion interne).

L'émulsification est considérée comme étant une technique prometteuse car elle permet d'obtenir de bons résultats à partir de graisses animales, huiles végétales et hydrocarbures lourds, tant au niveau de la combustion [1] que des émissions de polluants [2].

Plusieurs auteurs ont travaillé sur l'utilisation des produits émulsionnés dans des chaudières ou dans des moteurs à combustion interne. Dans toutes les applications proposées, les résultats montrent une forte réduction des monoxydes de carbone, des oxydes d'azote et des particules à l'échappement [1, 5, 6]. Ces améliorations sont corrélées avec la présence d'eau pendant le processus de combustion.

1.1.2 Utilisation de l'eau dans les émulsions.

Les avantages liés à la présence d'eau ont des origines différentes : une partie est attribuée à une interaction d'origine chimique et une autre à une interaction d'origine physique. Une contribution importante au niveau physique est apportée par le phénomène de *micro-explosion*.

Effets et avantages liés à la micro-explosion

Ce phénomène, spécifique d'un combustible émulsionné, est dû à l'évaporation brutale des gouttelettes d'eau ayant atteint la condition d'évaporation. Il consiste en la dislocation mécanique de la goutte d'émulsion dans un laps de temps très court.

En l'absence d'impureté, il est possible que les gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse se trouvent dans un état métastable avant de s'évaporer, c'est-à-dire qu'elles peuvent dépasser la température d'ébullition sans changer de phase. Ce phénomène conduit à une brusque expansion volumique des gouttes dispersées. L'énergie libérée à ce moment rompt la phase continue d'huile distribuée autour de l'eau et cause ainsi sa fragmentation en plusieurs petites gouttelettes. Il s'agit alors du phénomène connu sous le nom de *micro-explosion* ou *seconde atomisation*.

La réduction de la taille des gouttelettes d'huile dans la flamme conduit à un processus de vaporisation rapide de l'huile générant ainsi une combustion complète.

Nazha et Crookes [6] ont évalué en 1984 les effets de la micro-explosion sur les produits de la combustion d'une émulsion d'eau dans du Diesel. L'analyse de la flamme, confinée dans une chambre de combustion à la pression de 653 kPa, est obtenue par technique à *Infra Rouge non-Dispersive* ponctuelle (Figure 1.1). Les résultats montrent que les distributions spatiales des valeurs caractéristiques de la flamme (concentration de CO_2 , CO , O_2 , suie, HC et température), obtenue pendant la combustion de l'émulsion, sont différentes de celles du diesel pur.

Une forte réduction de la formation de suie a été observée sur la base d'une concentration optimale d'eau (5%_{vol}) (Figure 1.2). En effet, la micro-explosion permet une combustion plus rapide des émulsions, en accroissant la surface d'échange du combustible et donc son évaporation.

Les mêmes résultats ont été obtenus par plusieurs auteurs: Mattiello et al. [5] et Fuchiata et al. [16, 17], en utilisant différentes techniques optiques non intrusives (*Laser Light Scattering*

pour les premiers et *Laser Droplet Velocimeter* pour les seconds) ont étudié les effets de la micro-explosion sur la flamme et ses conséquences sur les produits de combustion.

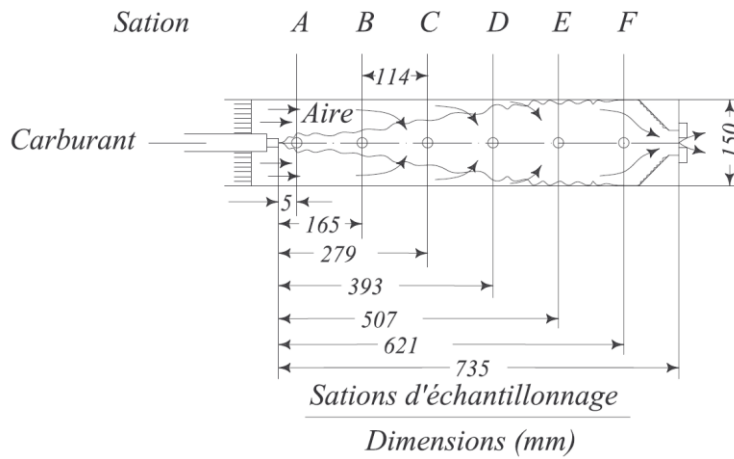


Fig.1.1 Chambre de combustion et flamme [6].

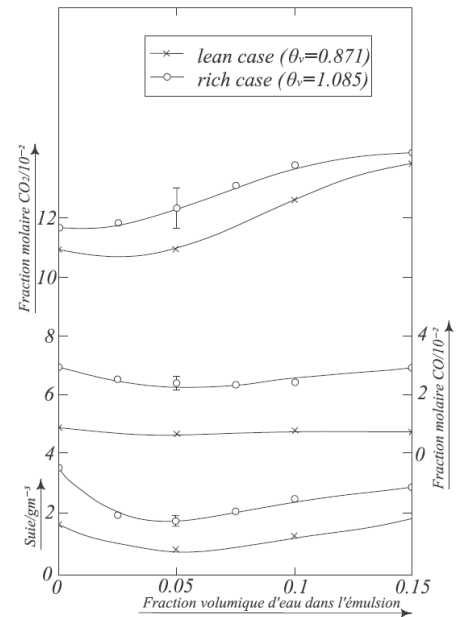


Fig.1.2 Évaluation des polluants à la sortie en fonction du volume d'eau pour deux rapports air-Diesel différents [6].

Comme on peut le voir sur la Figure 1.3, la différence entre une flamme produite par un combustible émulsifié avec l'eau et le même combustible pur se traduit par une intensité lumineuse non transmise (*intensité I_{VV}*) qui a son maximum au début de la flamme, vers 100 mm de distance axiale du point d'injection.

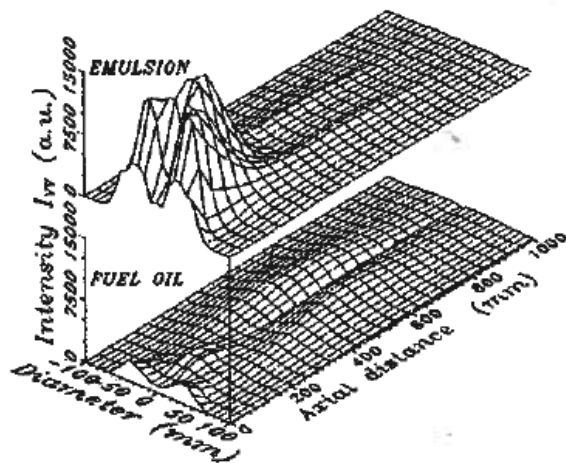


Fig.1.3 Comparaison entre l'intensité lumineuse I_{VV} d'une flamme d'émulsion (eau 10%_{vol}) et du fioul pur (600 kW) [5].

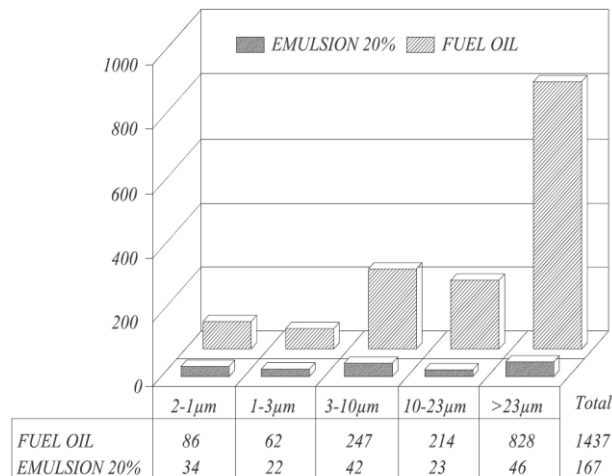


Fig.1.4 Tailles des résidus carbonés à l'échappement d'une flamme confinée pour une émulsion (eau 10%_{vol}) et pour le fioul pur [5].

L'intensité I_{VV} transmise, qui est proportionnelle à la taille des gouttelettes du combustible injecté, nous indique que la fragmentation obtenue par micro-explosion se produit en quelques millisecondes après l'injection, favorisant la combustion de gouttelettes plus petites contrairement au processus avec une seule atomisation initiale. Il en résulte une combustion plus efficace et donc une réduction des résidus carbonés à l'échappement (Figure 1.4).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Fuchihata et al. [16, 17]. En effet, la géométrie de la flamme dépend de la quantité d'eau présente dans l'émulsion: avec l'augmentation de la teneur en eau, la longueur de la flamme se trouve réduite. La Figure 1.5 montre la différence, entre une émulsion (eau 28%_{vol}) et du fioul pur, dans le cas d'une flamme à l'air libre d'une puissance de 3 kW.

L'analyse de la répartition de la température a montré l'influence de la présence d'eau dans la flamme et les conséquences au niveau de la production de polluants (baisse des NO_x). La taille des gouttelettes d'eau dispersées (table 1.2) semble par contre influencer la qualité de la combustion, traduite dans cette étude par l'augmentation du taux de CO (Figure 1.6).

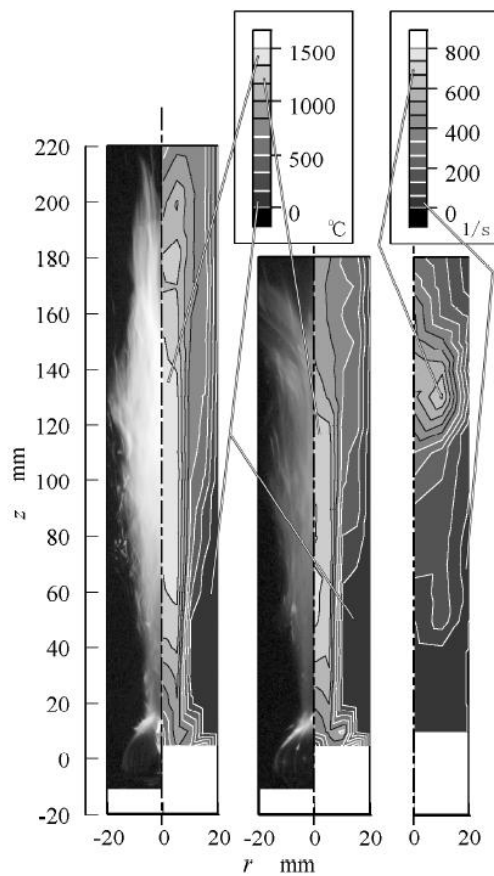


Fig.1.5. Images de la flamme avec les profils de température. De gauche à droite: Light oil pure ; émulsion (eau 28%_{vol}) ; fréquence de micro-explosion [17].

		Fuel1	Fuel2	Fuel3
Light oil	% _{vol}		88	
Water	% _{vol}		10	
Emasol O-10F	% _{vol}		1,54	
Emanon 4110	% _{vol}		0,46	
Water drop diameter	μm	1-3	10-30	50-100

Tab.1.2.Caractéristiques des émulsions [17]

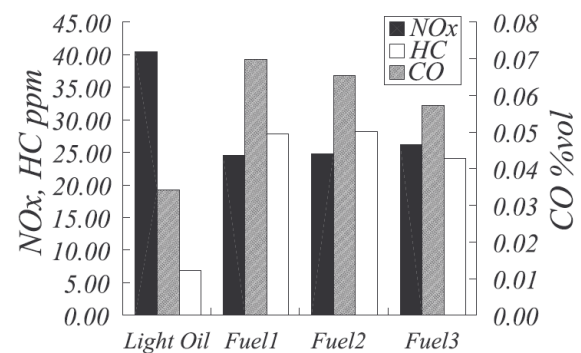


Fig.1.6. Différence entre les polluants à l'échappement en fonction de la taille des gouttelettes d'eau dispersées (eau 10%_{vol}) [17].

Aujourd'hui, l'utilisation des émulsions d'eau dans l'huile a permis d'obtenir des résultats encourageants dans le cadre de l'application aux moteurs à allumage par compression [7,18]. En effet, la combustion des graisses animales émulsionnées avec de l'eau a été testée sur un moteur diesel monocylindre expérimental. Ce système, doté d'une baie d'analyse placée à l'échappement, d'un analyseur à infrarouge, d'un analyseur chimioluminescent et d'un opacimètre, a permis de quantifier les polluants à la sortie pour trois carburants différents : Diesel pur, graisse animale et émulsion d'eau dans la graisse animale. Les résultats ont montré que l'apparition de la micro-explosion augmente la vitesse de combustion par rapport au cas avec diesel pur. Du point de vue des polluants produits, une forte baisse des émissions d'hydrocarbonés, de monoxyde de carbone, d'acide nitrique et de suie a été enregistrée, Figure 1.7.

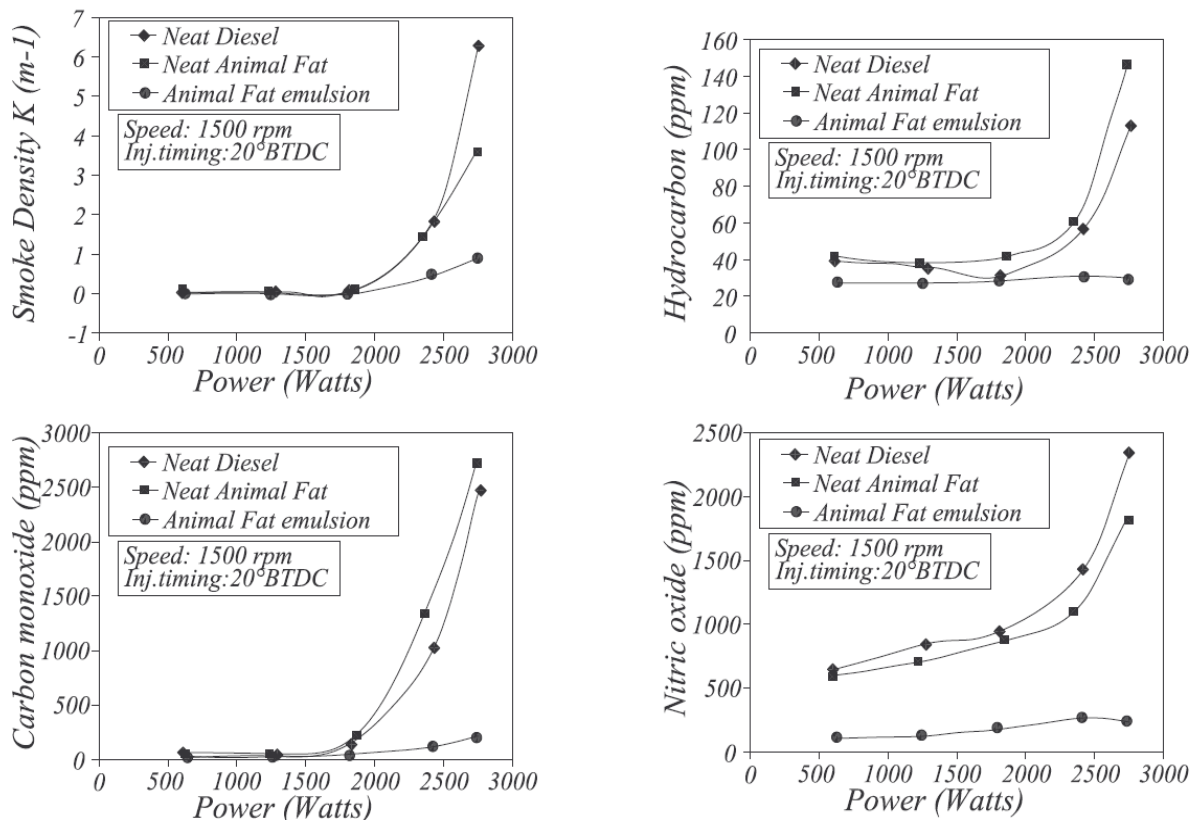


Fig.1.7. Polluants à l'échappement en fonction de la puissance [18].

Effets de la présence d'eau dans une flamme

Les effets relatifs à la présence d'eau pendant tout le processus de combustion ne sont pas uniquement liés à la seconde atomisation, mais aussi à la contribution de l'eau sous différents aspects.

On peut diviser ces effets en deux familles : effets chimiques et effets physiques. Chacun d'eux a une contribution différente sur la réduction des polluants sous forme de gaz ou de particules.

Un travail réalisé par Richard et al. [19] offre une approche simple mais efficace pour distinguer les différentes contributions de l'eau sur une flamme diffuse et sur la production de polluants. L'objectif est de visualiser les effets physiques et chimiques de la présence d'eau. L'expérience est réalisée à l'aide d'un petit récipient transparent rempli d'eau avec une certaine quantité d'Heptane (C_7H_{16}) à la surface. La combustion de l'hydrocarbure se décompose en trois phases distinctes :

- A) Phase de quiescence (les petites bulles n'affectent pas les deux phases)
- B) Formation de grosses bulles (premières colonnes ascendantes, la phase liquide reste tranquille)
- C) Vaporisation soudain (grande agitation des deux phases jusqu'à l'extinction de la flamme) :

On peut déduire des images proposées sur la Figure 1.8 que les effets physiques sont médiés par la dilution de la flamme, liée à la présence de vapeur d'eau.

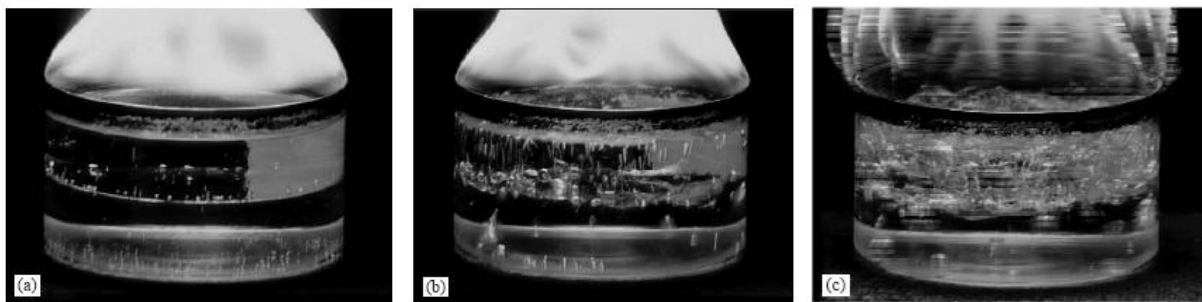
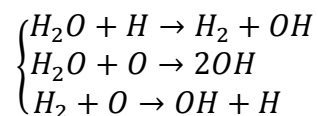


Fig.1.8. Images de la combustion de l'heptane en présence d'eau [19].

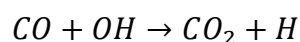
Une analyse un peu plus détaillée des effets chimique est donnée ci-dessous:

Effet sur la réduction de monoxyde de carbone CO

Au cours d'un processus de combustion classique, la vapeur d'eau est produite au stade final. Dans le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile, l'eau est présente à partir du moment de l'injection. En raison des températures élevées lors du processus, on assiste à une forte production des radicaux hydroxyles OH selon les réactions suivantes [20] :

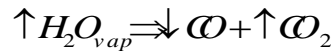


La formation de ces derniers permet une contribution complémentaire à l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) selon la réaction [21]:



Le monoxyde de carbone est une espèce intermédiaire de certaines réactions de combustion des hydrocarbures et sa présence, dans les produits de combustion, est une indication que la combustion n'est pas complète.

Les résultats expérimentaux confirment la théorie et montrent que l'augmentation de la quantité de vapeur est suivie d'une réduction de la quantité de CO et d'une augmentation du CO₂.



La Figure 1.9 montre la variation de la production de CO₂, de CO et du volume de suies (\dot{V}) en fonction du temps. On peut facilement remarquer que, lors de l'entrée de la vapeur d'eau dans le processus de combustion (t_{eb}), la production de CO₂ augmente au détriment de celle de CO.

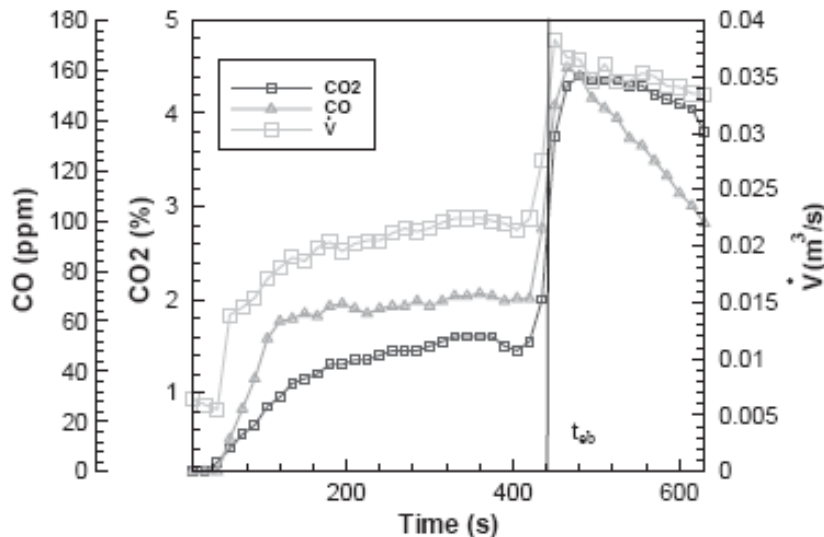
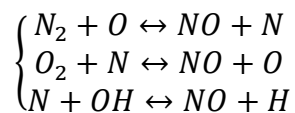


Fig.1.9. Variations de la concentration de CO, CO₂ et suies en fonction du temps [19].

Effets sur la réduction des NO_x

Les oxydes d'azote, communément appelés NO_x, sont formés par deux principaux mécanismes dans la flamme de combustible liquide [22]. Le premier mécanisme génère des NO_x appelé *prompt* par une réaction chimique entre la molécule N₂ présente dans l'air et les molécules d'hydrocarbures.

Le deuxième est lié à la formation de NO_x résultant de la température (NO_x thermiques). En effet, l'azote peut être considéré comme un gaz inerte à basse température et sa capacité à s'oxyder augmente avec la température. Ce mécanisme est actif surtout pour une combustion proche de la stœchiométrie et à des températures élevées selon les réactions [23] suivantes :



Une méthode couramment utilisée pour réduire la production de NO_x consiste à réduire la température de la flamme, notamment par ajout d'eau.

Richard et al. [19] ont montré l'effet, sur la température de la flamme, de la présence de vapeur d'eau dans la combustion d'heptane par rapport au combustible pure (Figure 1.10). Sur cette image on peut noter que la température maximale est d'une part inférieure à celle obtenue avec l'heptane pur, et d'autre part axialement déplacée.

Cette diminution de température est liée à deux phénomènes :

- la consommation d'énergie dégagée par la flamme pour la vaporisation de l'eau
- la dilution du carburant générée par la micro-explosion de l'eau.

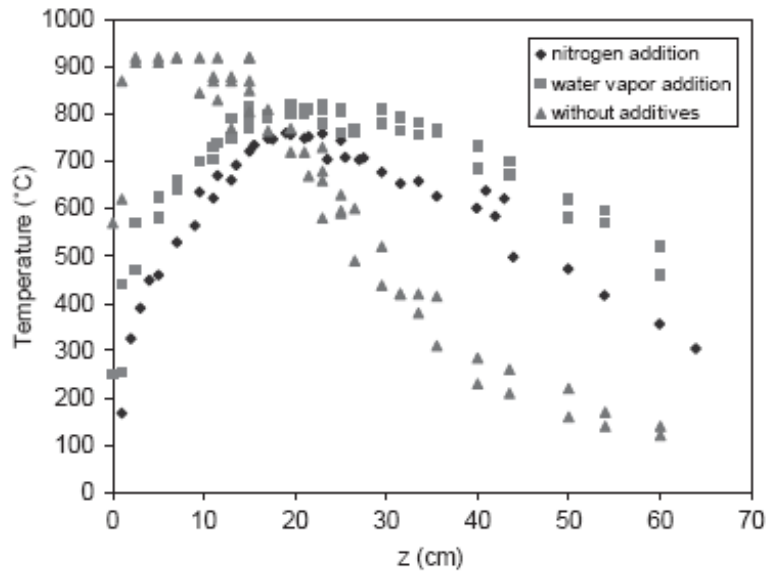


Fig.1.10. Effet de la présence de vapeur d'eau sur la température de la flamme [19].

Effets sur la réduction des suies

La combustion des hydrocarbures peut générer des polluants solides composés de résidus carbonés de différentes espèces. Généralement, ces produits sont connus sous le nom de *particules* (suies, cénosphères) et sont produits par des processus différents.

Les suies (*the soot*) sont parmi les plus importants. Elles ont une taille comprise entre 0.01 et 1 μm , et elles sont formées en phase gazeuse par des réactions de craquage. Ces réactions, se produisant en l'absence d'oxygène, consistent en la décomposition des chaînes d'hydrocarbure sous l'effet de la chaleur. Les molécules sont réduites en chaînes plus légères, avec un nombre d'atomes de carbone inférieur, par des réactions endothermiques. Lorsque le processus se produit à un taux trop élevé, on trouvera à la sortie de la flamme (échappement) une certaine quantité d'hydrocarbure imbrûlé [24].

Richard et al. [19] ont montré que la présence de vapeur a pour effet de réduire le temps de séjour et de diluer le combustible dans la flamme. Cela conduit à l'abaissement du taux de combustion et donc à une diminution de la fraction massique de combustible ε_s converti en suie. La Figure 1.11 montre la variation de la production de suie en fonction du temps. Au delà du point d'ébullition de l'eau, l'effet sur la fraction de masse de suie, produites par l'interaction de la vapeur avec la flamme, augmente avec la masse de vapeur d'eau concernée.

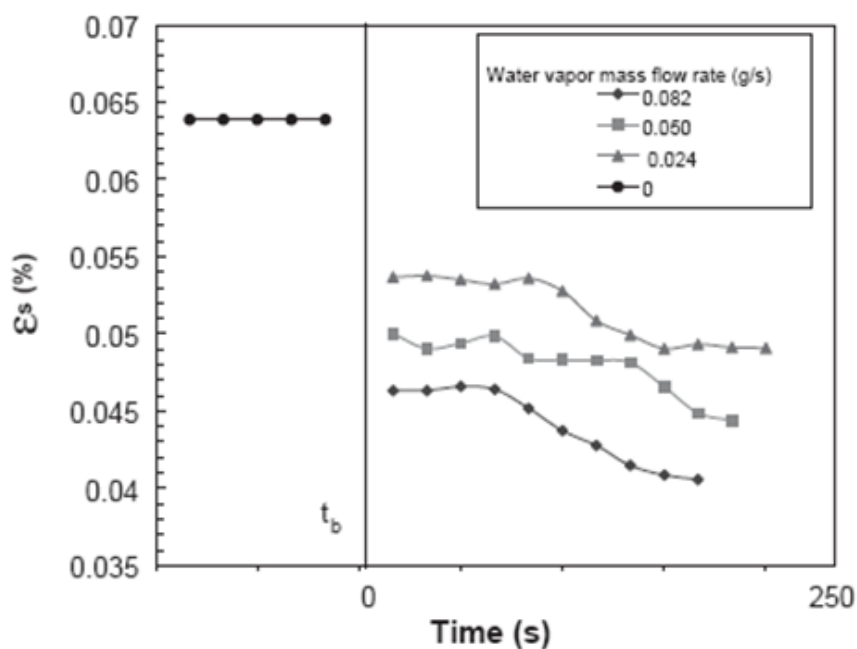


Fig.1.11. Variation de la production de suie en fonction du temps [19].

1.2. Les émulsions d'eau dans l'huile

1.2.1 Caractérisation

Une émulsion peut être définie comme la dispersion d'un liquide sous forme de gouttelettes (phase dispersée) dans un autre liquide (phase continue). Les deux conditions nécessaires pour réaliser une émulsion sont l'immiscibilité des deux composants entre eux et une dépense énergétique pour fragmenter la phase dispersée [25, 26]. Si les deux composants sont l'eau et l'huile, on parle d'émulsion d'eau dans l'huile ou d'émulsion d'huile dans l'eau, en fonction de la fraction volumique des deux produits présents :

1. *W/O* *Water in Oil* (émulsion d'eau dans l'huile)
2. *O/W* *Oil in Water* (émulsion d'huile dans l'eau)

Si l'émulsion produite est disséminée dans la phase dispersée d'origine, alors on peut parler d'émulsions multiples :

3. *W/O/W* *Water in Oil in Water* (l'eau est la phase dispersée d'origine)
4. *O/W/O* *Oil in Water in Oil* (l'huile est la phase dispersée d'origine)

En général, les deux composants sont caractérisés par des interactions moléculaires différentes. Cette différence est la cause de la tension superficielle γ agissant sur toute la surface de contact entre les deux fluides [27]. Cette tension peut être réduite par l'adjonction de molécules amphiphiles, solubles dans une des deux phases et agissant directement sur la surface de contact. Ce composant est appelé communément surfactant. On peut aussi caractériser une émulsion en

fonction de la fraction volumique des trois composantes : phase continue, phase dispersée et surfactant.

D'autres aspects sont aussi évalués pour caractériser complètement une émulsion : la viscosité, la taille de la phase dispersée, la stabilité, les propriétés des composants, etc.

1.2.2 Viscosité

Dans le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile, la viscosité dynamique (μ) est considérée comme un des paramètres les plus importants et est liée principalement à la fraction volumique φ et à la température.

Un des premiers travaux de modélisation de la viscosité d'une émulsion est dû à Einstein (valable pour une fraction massique de la phase dispersée limitée et pour une géométrie sphérique non déformable), dont l'expression dépend directement de φ et de la viscosité de la phase continue μ_c [28]:

$$\mu(\varphi) = \mu_c \left(1 + \frac{5}{2} \varphi + \dots \right) \quad (1.1)$$

Dans le cas où les fractions massiques de la phase dispersée sont élevées, les éléments en contact sont forcés de se déformer. Dans cette condition, c'est le module d'élasticité des éléments dispersés qui influe plus directement sur la viscosité [29].

En général, on peut dire que la viscosité d'une émulsion aqueuse augmente avec la fraction massique d'eau et diminue avec la température (T). Plusieurs auteurs ont proposé des modèles empiriques pour évaluer la dépendance de cette variable en liant les deux paramètres (φ , T). En 1995, Ronningsen [30] a ainsi proposé pour les émulsions W/O la corrélation suivante :

$$\ln(\mu) = a_1 + a_2 T + a_3 \varphi + a_4 T \varphi \quad (1.2)$$

Où a_1, a_2, a_3, a_4 , sont des coefficients de corrélation obtenus expérimentalement. Pour le pétrole brut, l'ASTM a donné une forme modifiée du modèle de Walther pour représenter la variation de la viscosité en fonction de la température :

$$\begin{cases} \ln(\ln(z)) = A - B \ln(T) \\ z = \varphi + 0,7f(\varphi) \text{ et } f(\varphi) = e^{(-1,74 - 1,84\varphi - 0,51\varphi^2)} \end{cases} \quad (1.3)$$

L'une des méthodes les plus pratiques pour l'évaluation de la viscosité des émulsions est l'utilisation de rhéogrammes. Le rhéogramme est un graphique représentant le rapport entre la contrainte de cisaillement (Pa) et le gradient de vitesse (s^{-1}), Figure 1.12.

À l'aide de cet outil, on peut noter que le comportement de l'huile pure change en fonction de la quantité d'eau et de la température [31].

L'huile pure possède un comportement newtonien à 20°C, température proche du WAT (*Wax Appearance Temperature*) de l'huile. Dans le cas des émulsions, le comportement newtonien se vérifie pour des valeurs supérieures à 20°C alors qu'à température plus basse l'émulsion a un comportement viscoplastique (Fluide de Bingham) [32].

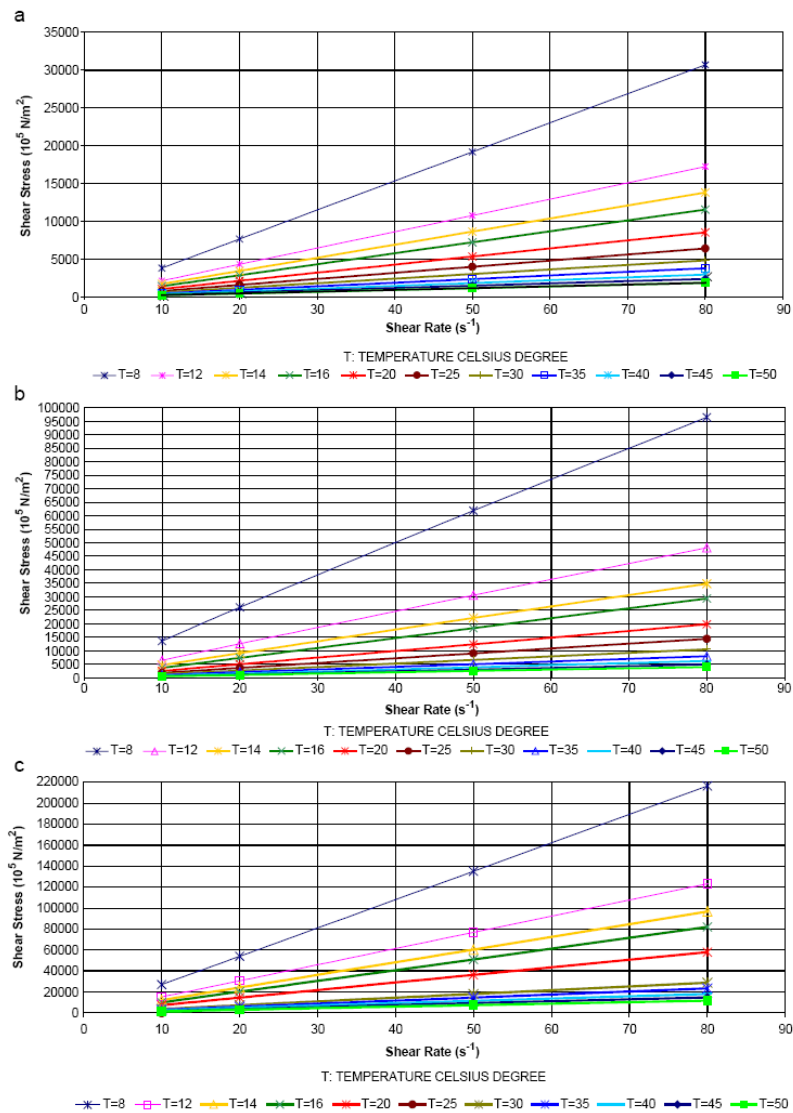


Fig.1.12 : Rhéogrammes à différentes températures pour fractions volumiques d'eau fixées : a) Huile pure ; b) Émulsion avec 20% d'eau ; c) Émulsion avec 40% d'eau [31].

1.2.3 Aspects thermodynamiques d'une émulsion : tension superficielle γ

Comme cela a déjà été indiqué plus haut, les interactions moléculaires existantes entre un fluide et un autre corps de nature différente génèrent une tension superficielle γ qui agit sur l'interface de séparation. D'un point de vue thermodynamique, on peut dire que γ représente le travail à l'unité de surface nécessaire pour créer une nouvelle surface.

Si on considère A comme l'aire d'une surface et si on rappelle que G , l'enthalpie libre de Gibbs, est une fonction d'état que l'on peut utiliser pour définir une transformation à pression et température constantes :

$$G = H - TS + \gamma A \quad (1.4)$$

On peut définir la tension superficielle γ par la relation :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (1.5)$$

Comme une transformation spontanée est toujours accompagnée d'une diminution de G , cela explique la forme sphérique (la plus compacte) prise par les gouttelettes d'eau dans nos émulsions.

La tension superficielle est aussi conditionnée par la température. A partir de la première loi de Kelvin, on peut définir l'énergie nécessaire pour augmenter la surface d'une valeur δA en fonction de la température:

$$H^A = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P \quad (1.6)$$

H^A représentant l'enthalpie superficielle.

La littérature propose principalement deux règles empiriques qui peuvent être utilisées pour évaluer cette dépendance à la température:

1. La première, proposée par Ramsay Shields est reprise et améliorée dans la relation d'Eötvös (1886):

$$\gamma(M_l)^{1/3} = k_e(T - T_c - 6) \quad (1.7)$$

Où M_l représente le volume molaire du liquide, T_c la température critique et k_e la constante d'Eötvös égale à 2,12.

2. La deuxième est proposée par Katayama (1886) :

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho_l - \rho_v} \right)^{2/3} = kT_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (1.8)$$

Où M est la masse molaire et ρ_l et ρ_v sont les masses volumiques du liquide et de la vapeur.

Beaucoup d'auteurs ont aussi proposé plusieurs autres lois empiriques : Van der Waals (1894), Macleod (1923), Sugden [33], etc.

1.2.4 Réalisation des émulsions

Si on observe deux liquides purs immiscibles dans un récipient, on constate que l'interface se dispose horizontalement, la répartition verticale des deux fluides étant conditionnée par leur densité respective. Cet équilibre correspond à la configuration minimisant l'énergie de surface. On le retrouvera après une action mécanique car l'émulsion ainsi créée évoluera (en un temps plus ou moins important, temps caractérisant la stabilité de l'émulsion) vers cet équilibre initial par effet de séparation.

Quand l'interface entre les deux fluides présente une courbure égale à zéro (rayon $r=\infty$), l'équilibre mécanique est garanti par l'égalité des pressions agissant perpendiculairement sur la surface. Autrement, quand la courbure croît, l'interaction entre les efforts agissant sur la surface tient compte de la contribution de la tension superficielle selon l'équation de Laplace (équilibre mécanique de l'interface : cas d'une calotte sphérique) [27] :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.9)$$

Une émulsion est réalisée grâce à l'application d'une énergie mécanique, fournie à la phase continue sous forme d'effort de cisaillement, dans le but de réduire la taille des gouttes de la phase dispersée. Ce processus est généralement appelé *émulsification*.

Pour déformer une goutte, l'effort de cisaillement τ doit être très proche de la pression de Laplace et pour obtenir une réduction de la taille de la goutte, c'est-à-dire pour la casser, il est donc nécessaire d'appliquer un effort visqueux τ :

$$\tau = \mu_c \dot{\sigma} \quad (1.10)$$

Dans cette équation μ_c représente la viscosité de la phase continue et $\dot{\sigma}$ le taux de cisaillement [29].

La relation fondamentale qui décrit la rupture (r =taille des gouttes), par application d'un taux de cisaillement, d'une goutte isolée immergée dans un fluide immiscible, a été présentée par Taylor [29]. Dans l'hypothèse d'une viscosité de la phase dispersée négligeable et d'une fraction volumique ϕ limitée, la formule prend la forme générale:

$$r \cong \frac{\gamma}{(\mu_c \dot{\sigma})} \quad (1.11)$$

Avec cette expression on peut estimer la taille d'une goutte générée, en fonction de l'effort mécanique appliqué. En effet, l'évolution temporelle d'un effort de cisaillement détermine les caractéristiques de l'émulsion finalement obtenue [29], Tab.1.3.

Les techniques utilisées sont différentes selon les caractéristiques des émulsions recherchées, comme par exemple la taille des gouttes dispersées et la poly-dispersion.

Les techniques les plus utilisées pour générer des émulsions d'eau dans l'huile sont généralement liées à l'utilisation d'un mélangeur à hélice rotative [4, 34, 35].

Rayon	Volume	Pression de Laplace	Taux de cisaillement à la rupture	Énergie thermique
r [nm]	V [l]	$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ [atm]	$\sigma \approx \gamma / r \mu_c$ [1/s]	$k_B T/V$ [dyn/cm ²]
10	4×10^{-21}	20	10^{-21}	10000
100	4×10^{-18}	2	10^{-18}	10
1000	4×10^{-15}	0.2	10^{-15}	0,02
10000	4×10^{-12}	0.02	10^{-12}	0,00001

Tab.1.3. Caractéristiques physiques des gouttes d'émulsion ($\gamma = 10 \text{ dyn cm}^{-1}$; $\mu_c = 1 \text{ cP}$; $T = 298 \text{ K}$) [29].

Dans ce cas, sans faire varier la fraction volumique des composants, le résultat est dépendant de la vitesse de rotation de l'hélice et du temps de séjour de l'émulsion. La température joue aussi un rôle important. En effet, lorsqu'on utilise des graisses animales comme milieu continu par exemple, la température de solidification assez élevée (souvent proche des 40°C) peut empêcher la réalisation de l'émulsion. Même avec des huiles, normalement liquides à température ambiante, il suffit d'être proche de la température de formation des premiers cristaux cireux (WAT), notamment 19-21°C pour les huiles végétales, pour obtenir un résultat très différent de celui souhaité.

D'autres méthodes sont aujourd'hui utilisées pour réaliser des émulsions. Lemenand et al. [36] ont proposé un mélangeur de type HEV (*high efficiency vortex*) qui consiste en un tube muni à l'intérieur d'une série d'ailettes incurvées qui, en produisant un écoulement très turbulent, peuvent générer une émulsion très homogène Figure.1.13.

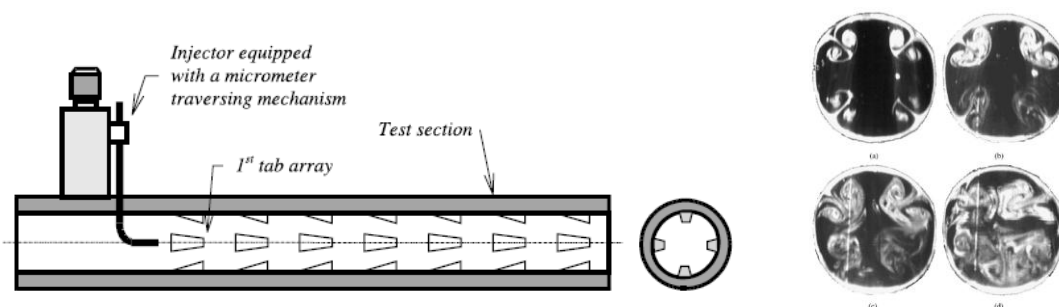


Fig.1.13. Mélangeur HEV et photos du flux de la première à la quatrième série d'ailettes. [35]

Les caractéristiques des émulsions peuvent, en termes d'homogénéité et de tailles moyennes, être améliorées en utilisant des méthodes plus complexes. Une de ces techniques utilise les forces de cisaillement produites, au sein d'un écoulement chaotique, par le passage forcé des composés dans un « *Twisted Pipe* », Figure1.14. Cette technique, considérée comme très efficace aussi dans d'autres domaines comme celui du transfert de chaleur [37], donne de meilleurs résultats, à coût énergétique égal, par rapport à des technologies rivales comme l'utilisation d'une hélice rotative [38].

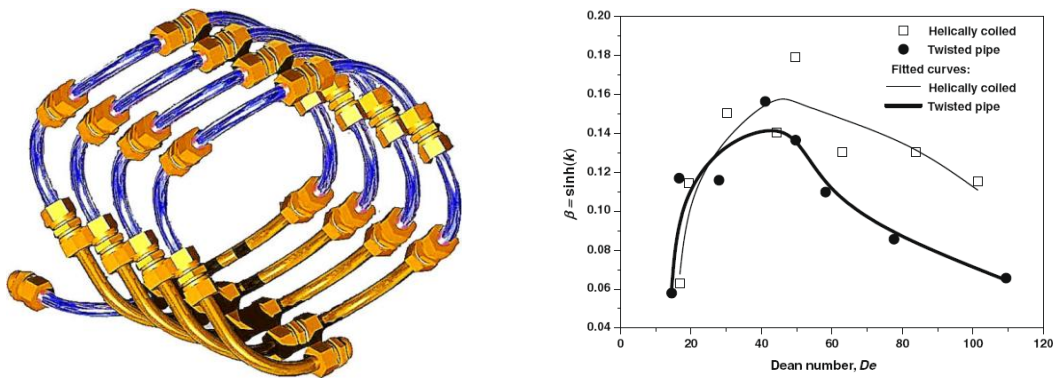


Fig.1.14. *Twisted Pipe*. Écart type de la taille des gouttes dispersées en fonction du nombre de Dean. [38]

D'autres techniques sont disponibles, mais la majorité d'entre elles exigent un coût énergétique très élevé et sont plutôt utilisées dans la réalisation de nano-émulsions. Les plus connues sont la méthode à ultrasons et la méthode micro-fluidique à haute pression [29].

1.2.5 Stabilité

Une émulsion a la tendance à réduire progressivement son énergie superficielle en réduisant la surface d'interface entre la phase dispersée et la phase continue.

Pour prolonger la vie des émulsions, il est nécessaire d'ajouter un surfactant qui est normalement soluble dans la phase continue et est classé selon sa solubilité relative dans l'eau ou dans l'huile. La fonction du surfactant est d'abaisser la tension superficielle à l'interface entre les deux liquides (Fig.1.15.).

Ce composant contient une molécule *amphiphile*, c'est-à-dire composée de deux parties ayant des polarités différentes : une partie lipophile (ou hydrophobe) miscible dans l'huile et une autre partie hydrophile (ou lipophile) miscible dans l'eau. En effet, le choix est fait en fonction de la prédominance d'une de ces caractéristiques sur l'autre (Fig.1.15). Le HLB (hydrophile-lipophile-balance) est aujourd'hui l'échelle la plus utilisée pour la classification d'un tensio-actif et on peut la définir comme le rapport entre la portion de groupements hydrophiles et la longueur de l'enchaînement lipophile de la molécule [41]. C'est-à-dire que les valeurs de HLB, comprises entre 1 et 20, sont classées en fonction de la solubilité relative du surfactant dans les fluides polaires ou non polaires [27]. Le tableau 1.4 nous donne des valeurs indicatives.

<i>Propriété</i>	<i>HLB min</i>	<i>HLB max</i>
<i>Anti-mousse</i>	<i>1,5</i>	<i>3</i>
<i>Émulsion W/O</i>	<i>3</i>	<i>6</i>
<i>Émulsion O/W</i>	<i>8</i>	<i>13</i>
<i>Détergent</i>	<i>13</i>	<i>15</i>

Tab.1.4.Valeurs de HLB [41]

Le HLB nous permet de choisir correctement le surfactant adapté à une émulsion W/O ou O/W.

Pour comprendre la fonction du surfactant, considérons deux gouttes d'un élément dispersé dans une émulsion. En cas de contact, ces deux gouttes ne seront séparées que par un mince film de la phase continue. En présence d'un surfactant, les deux interfaces se repousseront réciproquement, évitant ainsi la rupture du film et donc l'éventuelle coalescence. Si on imagine d'appliquer entre les gouttes une pression suffisante pour réduire l'épaisseur du film jusqu'à sa rupture, on peut dire qu'on a dépassé la pression de disjonction critique offerte par le surfactant [42]. Souvent, cette pression de disjonction peut être beaucoup plus grande que les possibles fluctuations thermiques ou les perturbations mécaniques extérieures. De cette façon la persistance du film et donc la stabilité de l'émulsion est garantie [29].

D'un point de vue thermodynamique, on peut considérer une émulsion comme un système, dont l'énergie libre F (Helmholtz) doit être maintenue au minimum pour être considérée stable :

$$dF = dU - TdS \quad (1.12)$$

Considérons en première que son énergie interne U soit une approximation de l'énergie de surface, l'entropie S est proportionnelle au nombre n de gouttes dispersées et étudions la stabilité de notre émulsion (à T constant). L'équation 1.12 peut être écrite comme :

$$dF = d(4\gamma n\pi r^2) - Tdn \quad (1.13)$$

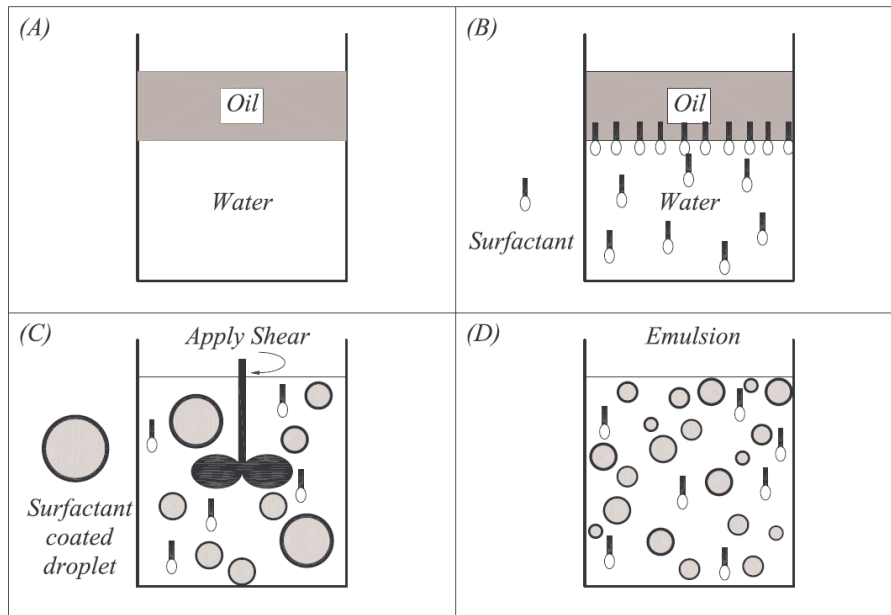


Fig.1.15. Représentation schématique de la fonction du surfactant dans la réalisation d'une émulsion O/W [29].

Dans le cas de n constant, minimiser F implique de diminuer la tension superficielle, ce qui est classiquement obtenu en utilisant un surfactant [41].

Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Il y a plusieurs sortes de mécanismes qui déstabilisent une émulsion en changeant la distribution de taille de la phase dispersée. À cause de ces mécanismes, l'énergie mécanique donnée à l'émulsion pendant l'émulsification est restituée pour retrouver finalement l'état au plus bas niveau d'énergie. Le résultat de ce processus est la séparation des deux composants qui peut être partielle ou totale en fonction du temps considéré.

Les mécanismes les plus importants sont définis ci-dessous :

Coalescence : rupture du film de la phase continue et coalescence des gouttelettes adjacentes. Ce processus peut être limité par un surfactant capable de fournir une forte répulsion entre les interfaces de la phase dispersée [29].

Mûrissement d'Ostwald : ce mécanisme se vérifie si entre les molécules de la phase dispersée et la phase continue il y a un niveau suffisant de solubilité. Dans ce cas, la migration diffusive des molécules de la phase dispersée se vérifie dans la direction où la pression de Laplace est la plus petite, c'est-à-dire des gouttes plus petites vers les plus grandes [43]. Pour cette raison, choisir

des composants avec une très basse solubilité peut aider à ralentir la séparation.

La floculation : se définit par la formation d'agrégats de la phase dispersée sous forme de flocons, qui sont destinés à précipiter au fond du récipient.

Le crémage : le crémage est dû à la différence de densité entre les deux phases qui conduit la plus lourde à se déposer au fond du récipient [4].

Étude de la stabilité

La stabilité des émulsions est normalement étudiée par techniques optiques. Ces techniques peuvent être plus ou moins précises en fonction du degré de complexité.

Dans ce travail, par exemple, une évaluation de la stabilité à l'œil nu était suffisante. Nous nous focalisons donc soit sur l'aspect (notamment la couleur), soit sur la structure macroscopique de l'échantillon observé (séparation).

D'autres techniques sont aujourd'hui utilisées pour avoir des valeurs beaucoup plus précises et plus complètes, comme par exemple les possibilités offertes par la technologie Laser light Scattering.

Les données obtenues par l'étude de la stabilité d'une émulsion sont normalement représentées par des diagrammes ternaires où les coordonnées d'une point définissent une émulsion en termes de quantité des composants. Les surfaces obtenues par l'ensemble de ces points décrivent l'aire de stabilité des émulsions (Figure 1.16).

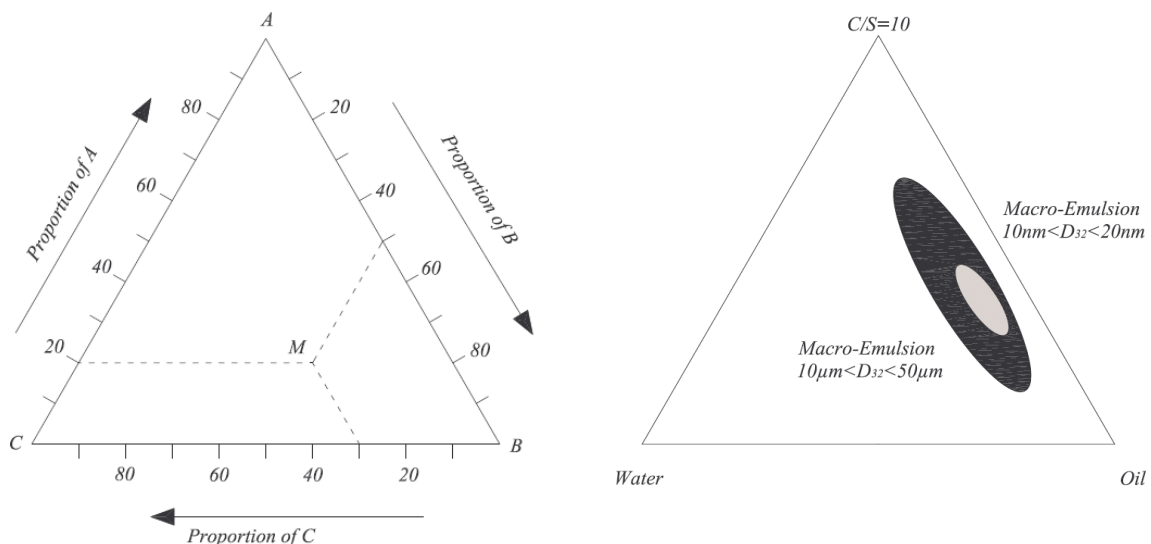


Fig.1.16. Exemple de diagrammes ternaires : a) Émulsion 20%, 50%, 30% ; b) Diagramme ternaire avec le rapport co-surfactant/surfactant indiqué [34].

1.2.6 Différents types d'émulsions

Les émulsions de W/O peuvent être très différentes entre elles. Les différences essentielles sont données par:

- a) La fraction volumique des composants.
- b) La taille des gouttelettes d'eau dans l'émulsion.

En ce qui concerne la fraction volumique des composants, on considère les pourcentages d'eau, d'huile, de surfactant et éventuellement de co-surfactant présents dans le produit final. Ces quantités sont extraites du graphique ternaire en fonction des caractéristiques de stabilité exigées pour l'application.

En ce qui concerne la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice d'huile, on peut classer les émulsions en trois familles:

1. Nano – émulsions $10 \text{ nm} < r < 10^2 \text{ nm}$
2. Micro – émulsions $10^2 \text{ nm} < r < 10^4 \text{ nm}$
3. Macro – émulsions $r > 10^4 \text{ nm}$

Même si ces classifications semblent très intuitives, les différences entre elles ne sont pas toujours très faciles à comprendre. De plus, les deux caractéristiques mentionnées sont très liées l'une à l'autre. On peut expliquer ce concept en considérant le cas d'une émulsion réalisée avec une quantité variable de surfactant. À énergie égale dépensée pendant l'émulsification, le surfactant peut ne pas être suffisant pour recouvrir complètement toutes les gouttes. Dans ce cas, la surface d'interface augmente en réduisant la taille des gouttes et on ne pourra donc jamais réduire la taille de la phase dispersée au-delà d'une certaine valeur limitée exactement par cette valeur de surface.

Une formule qui peut nous aider à l'évaluation de la quantité exacte de moles de surfactant (C_i) à utiliser est donnée par Mason et al. [29]:

$$C_i = \frac{3\phi\rho_s}{r} \quad (1.14)$$

Avec ρ_s masse volumique du surfactant.

Contrairement aux macro-émulsions, pour lesquelles on peut reconnaître la présence d'une phase dispersée en l'observant à l'œil nu et où on peut définir qualitativement ses caractéristiques, les micro-émulsions et les nano-émulsions se différencient entre elles surtout au niveau thermodynamique. En effet, pour obtenir une nano-émulsion, un effort mécanique est absolument nécessaire, alors que pour les micro-émulsions il est possible d'obtenir une émulsification spontanée comme dans le cas des systèmes de phases cristallines de liquide lyotrophique en équilibre [29]. Dans ce cas, les gouttelettes se forment par des phénomènes thermodynamiques d'auto-assemblage moléculaire.

Généralement la différenciation entre les émulsions est limitée à l'analyse visuelle obtenue avec un microscope. Mais déjà visuellement, la différence entre elles est très facile à observer en considérant que la visibilité de la phase dispersée est liée à la taille des gouttes qui peuvent être plus ou moins grandes par rapport à la longueur d'onde du spectre visible. Pour cette raison, les micro-émulsions sont généralement laiteuses et les nano-émulsions plutôt transparentes (Figure 1.17).

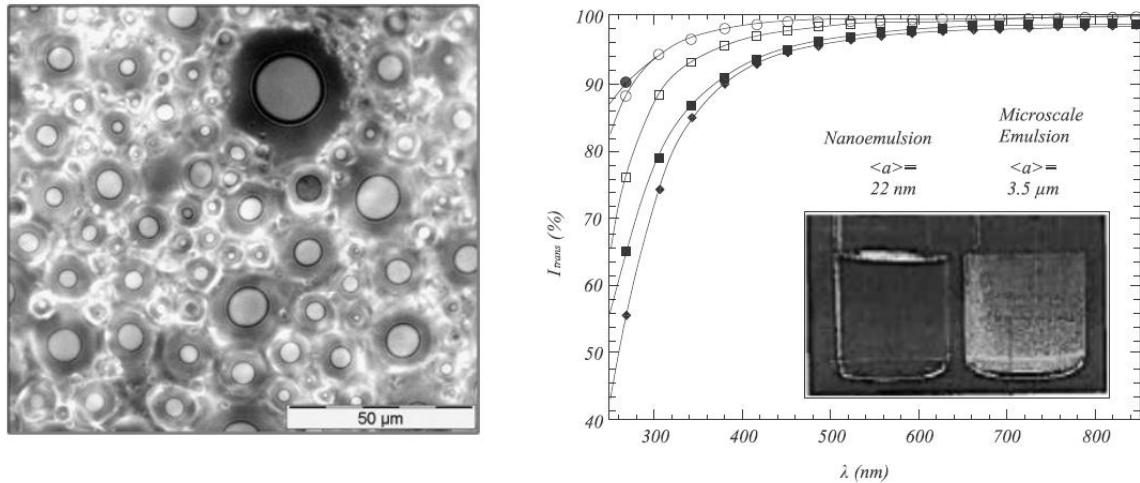


Fig.1.17. A gauche : image au microscope d'une émulsion (réalisée par l'auteur) ; à droite : variation de l'intensité de lumière (I_{trans}) transmise en fonction de la longueur d'onde (λ) pour une série de n -émulsions avec différents fraction volumiques d'eau (0.01● ; 0.05■ ; 0.1◆ ; 0.25□ ; 0.45○) et image de comparaison entre une n - et une μ -émulsion [29].

1.3. Phénomène de Micro-Explosion

1.3.1. Introduction

L'objectif de ce paragraphe est d'illustrer les aspects physiques qui caractérisent le comportement d'une goutte d'émulsion d'eau dans de l'huile chauffée de façon relativement rapide. Le phénomène est appelé *Micro-explosion* ou *Seconde atomisation*.

Globalement, l'évolution du processus consiste en un rapide changement de phase (liquide-vapeur) des gouttelettes d'eau dispersées dans le milieu continu huileux. L'énergie libérée pendant ce processus peut être suffisante pour fragmenter la couche d'huile environnante et la disloquer sous forme d'une multitude de petites gouttelettes.

La réduction d'une goutte mère en plusieurs petites gouttes filles est très recherchée dans le domaine de la combustion de produits liquides peu volatiles tel que le fioul lourd par exemple [15]. En effet, le terme *seconde atomisation* sous-entend l'existence d'une atomisation supplémentaire lors de l'injection d'une gouttelette individuelle de combustible liquide dans une chambre de combustion. La réduction de la taille des gouttes résultant de ce phénomène facilite l'évaporation du combustible en augmentant l'efficacité de la combustion et en réduisant la possibilité de formation de particules.

Pour avoir une vue d'ensemble de la phénoménologie, il faut d'abord noter que la micro-explosion est la conséquence d'un processus thermique dépendant de plusieurs paramètres tels que les caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés et les conditions environnantes [44]. Dans le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile, la différence entre la température d'ébullition des deux produits joue le rôle de *condition sine qua non* [45].

En effet, l'huile a normalement un point d'ébullition, à P_{atm} , plus élevé que l'eau. L'écart peut être de plusieurs dizaines de degrés (tab.1.5) et il est notamment lié au nombre d'atomes de

carbone constituant la chaîne carbonée (Fig.1.18). Au cours d'un processus de réchauffement dans le cas d'une goutte d'émulsion d'eau dans un hydrocarboné, les deux composants peuvent se trouver sous deux phases différentes à la même température : l'eau devient vapeur et l'huile reste liquide.

Cette propriété est le *moteur* du phénomène de fragmentation de l'huile qui se trouve encore à l'état liquide. A l'inverse, pour des températures d'ébullition proches, le processus d'évaporation aura lieu en même temps pour les deux composants sans déclencher aucun phénomène d'explosion.

En réalité, l'histoire thermique de l'eau confinée dans une matrice huileuse présente des aspects plus complexes que ceux exposés ci-dessus. En effet, lorsqu'une goutte d'émulsion d'eau dans l'huile est chauffée, dans une flamme ou à l'aide d'une plaque chauffante par exemple, l'eau présente sous forme de petites gouttelettes ne se vaporise pas nécessairement à la condition d'ébullition prévue par l'équilibre thermodynamique. Sa température peut dépasser la température d'ébullition sans qu'il y ait changement de phase. Cette condition est appelée *état métastable*.

La rupture de cet état pourra survenir par la germination de noyaux de vapeur, sous l'action de petites perturbations identifiables au niveau macroscopique comme des fluctuations moléculaires spontanées [10].

Hydrocarboné	$T_{eb}(K)$	$T_{sm}(K)$	$T_{st}(K)$
<i>n</i> -Pentane	309.3	420.8	421.3
<i>n</i> -Hexane	341.9	457.2	457.4
<i>n</i> -Heptane	371.6	487.2	487.6
<i>n</i> -Octane	398.9	513.0	515.8
<i>n</i> -Decane	447.2	558.2	556.0
Eau	373.2	553.2	573.0

Tab.1.5. Limites de surchauffe : T_{eb} température d'ébullition à pression standard, T_{sm} et T_{st} limite de surchauffe mesurée et théorique [45].

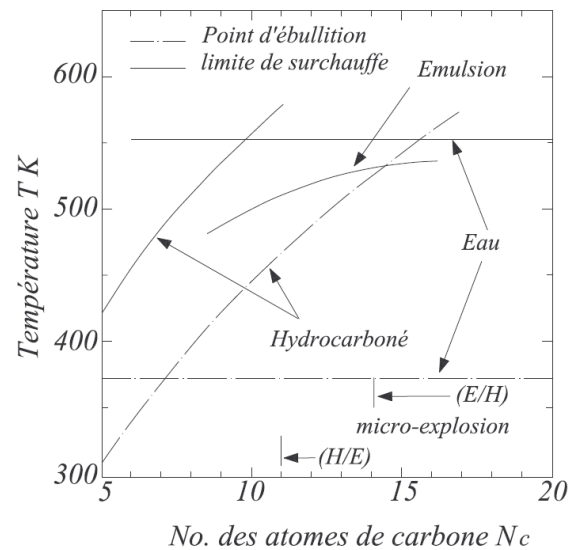


Fig.1.18. Limite de surchauffe de l'eau, des émulsions W/O et O/W [45].

Cette germination se produit grâce à la nucléation de petits embryons de vapeur dans la phase liquide, par un processus qui peut être de nature homogène ou hétérogène. Cette évolution résulte en une croissance importante du taux de nucléation avec le température, conduisant à une violente expansion de la phase vapeur.

1.3.2. Approche Thermodynamique : la Métastabilité.

Dans un plan (P, V) , on peut définir l'état métastable (liquide dans notre cas) comme la région, comprise entre la courbe de saturation (liquide-vapeur) et la limite spinodale, dans laquelle le corps peut rester liquide alors que l'état d'équilibre thermodynamique prédit l'équilibre des phases liquide-vapeur (Fig.1.19).

Un corps peut être maintenu dans un état métastable (liquide), suivant deux approches différentes : *a*) en réduisant (à $T=constant$) la pression à une valeur inférieure à sa pression de saturation ; *b*) en surchauffant (à $P=constant$) au-delà de sa température d'ébullition.

Dans le premier cas, on parle plus exactement de tension limite d'un liquide à une température fixée. La première approche expérimentale menée par Huygens en 1672 utilise une technique appelée *Pull* qui consiste en un tuyau, rempli d'eau et fermé à une extrémité, placé verticalement dans un récipient d'eau. La pression mesurée dans la colonne de la hauteur h est $P_{sat} - \rho_{H_2O}gh$ [11]. Par cette méthode, il a été observé, à température normale, une tension limite de l'eau de -3 bars. Cette même technique a été utilisée et améliorée par de nombreux scientifiques (Hooke, Boyle, Donny, Reynolds) [46]. Berthelot en 1850 a observé une tension de l'ordre de -50 bars [11]. Aujourd'hui, la limite théorique imposée par la thermodynamique est de l'ordre de -500 bars. Des résultats qualitativement cohérents ont été obtenus avec d'autres fluides comme l'hélium et l'hydrogène [51].

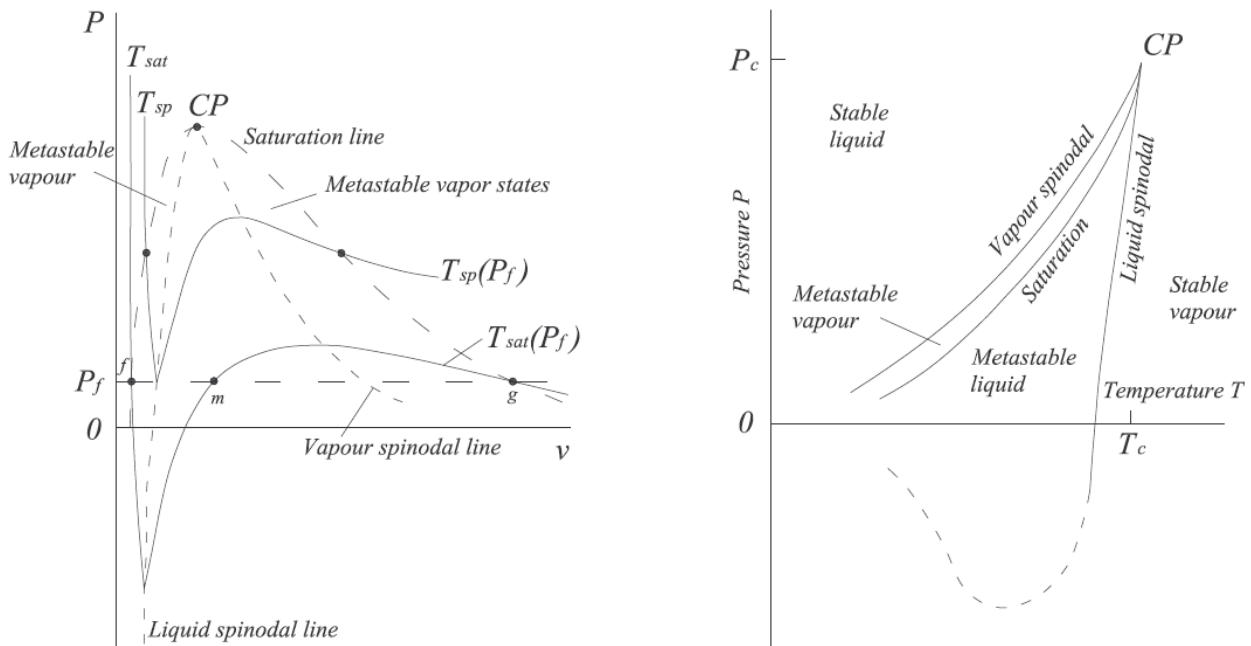


Fig.1.19. La région comprise entre la courbe de saturation et la limite spinodale représente la condition métastable [52].

Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons au cas particulier d'un liquide (l'eau) en condition d'équilibre métastable, soumis à des températures plus élevées que la température de saturation pour des pressions fixes (pression atmosphérique en particulier).

La littérature mentionne un grand nombre de travaux expérimentaux réalisés pour définir les limites de cette région d'équilibre instable.

De Luc (18ième siècle) a plongé une boule de glace dans un bain d'huile chaud sans observer d'ébullition à une température de $122,5^{\circ}C$, à pression atmosphérique [11]. En 1861, Dufour [11] a utilisé un bain d'huile de lin et d'alcool pour évaluer le rapport de densité avec l'eau. Avec une

technique appelée *Bubble Column* (ou *host liquid*), il a montré qu'une goutte d'environ 2 mm de diamètre peut être chauffée jusqu'à 178°C sans changer de phase (Fig.1.20).

Plus récemment, il a été observé que l'eau, à la pression atmosphérique, peut rester liquide dans une gamme de température comprise entre -41°C et 280°C [53, 10].

Dans l'expérience de Skripov et Pavlov (1970) un fil électrique fin en platine est traversé par une grande quantité de courant pendant un temps d'environ 10µsec. La réduction du flux de chaleur transféré au liquide, pendant le déclenchement du changement de phase, implique une augmentation de la température du système chauffant. Avec cette technique, appelée *chaleur pulsée*, il a été observé une température limite de 302°C à pression atmosphérique [54]. Des expériences ont également été réalisées pour différentes pressions statiques [55].

D'autres techniques ont été employées pour ce type d'expérience. On citera notamment la technique de réchauffement dans un capillaire [12] et la technique à laser pulsé [56].

Il existe deux approches possibles pour étudier thermodynamiquement la métastabilité : l'une microscopique et l'autre phénoménologique.

L'approche microscopique présuppose de pouvoir donner une description de la métastabilité en utilisant des techniques basées sur la mécanique statistique. Il est en effet considéré que le passage d'un état métastable à un état instable n'est pas une transition nette mais graduelle. Bien que nous reconnaissons l'importance de ce point de vue, cette approche ne sera pas approfondie dans ce travail.

L'approche phénoménologique prévoit l'application des principes thermodynamiques à l'échelle macroscopique du système analysé et se réfère à des critères de stabilité exprimés par des inégalités. Dans le cas où ces inégalités ne sont pas respectées, le système se trouvera dans une condition limite d'existence d'une phase spécifique.

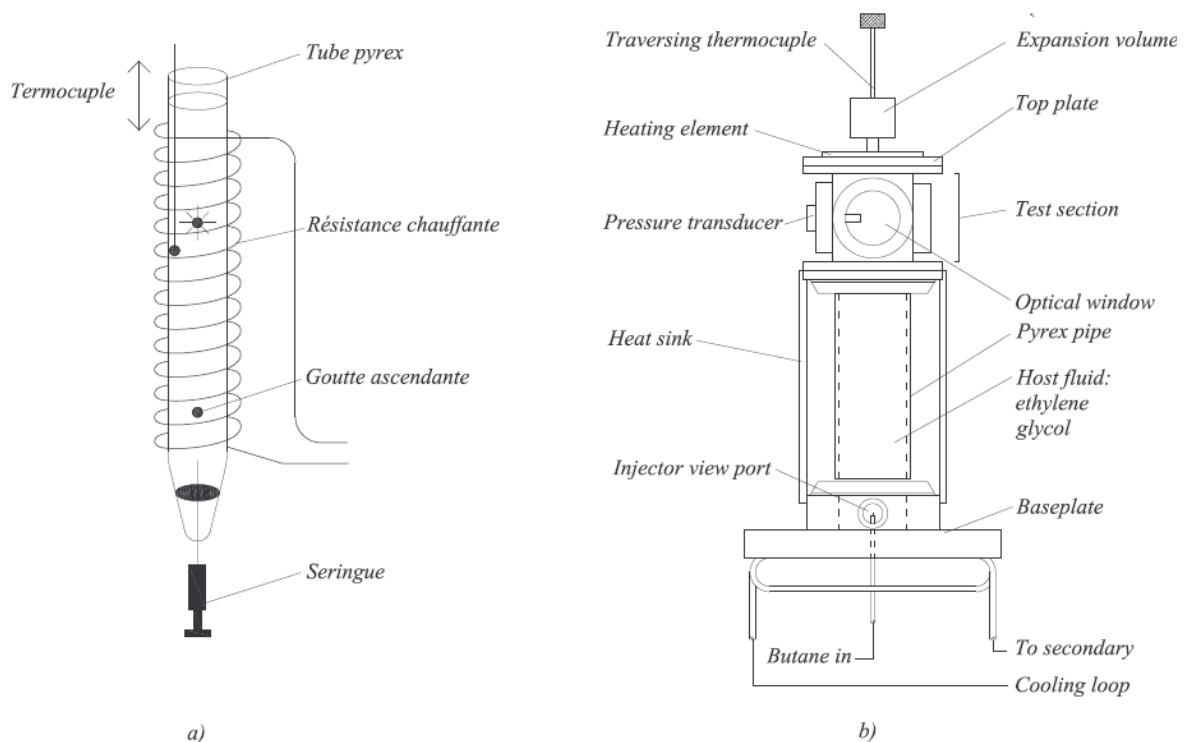


Fig.1.20. Technique du *Host Liquid* : a) Expérience de Apfel (1972) [57] ; b) Expérience de Shepherd et Sturtevant (1981) [52].

Dans un système isolé, on peut exprimer le critère de stabilité avec des grandeurs mesurables et trouver :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P > 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_p} \quad (1.15)$$

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \rightarrow \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{VK_T} \quad (1.16)$$

En effet, un fluide pur est considéré stable quand sa chaleur massique à pression constante (C_p) et sa compressibilité isotherme (K_T) sont positifs. Du point de vue du la potentiel thermodynamique f (énergie libre externe A par exemple), on peut dire que la stabilité est vérifiée si la concavité de la courbe f (à $T=constant$) en fonction d'une variable naturelle indépendante (volume V par exemple), est positive [59, 10]:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T > 0 \quad (1.17)$$

Pour les liquides surchauffés (avec $T < T_{critique}$), la courbe $f_{T=cst}$ peut être formée par la succession de trois arcs à concavités alternativement inversées. Les points d'inflexions représentent la limite de stabilité et ils correspondent, dans un plan (P, V), aux points où la dérivée du générique isotherme s'annule :

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 ; K_T \rightarrow \infty \quad (1.18)$$

En effet, la compressibilité isotherme, en cette condition, diverge et le changement de phase se vérifie. Ces points sont définis comme les points de minimum et de maximum absolus présentés par l'équation de Van der Waals dans la limite de la courbe de saturation (ou binodale).

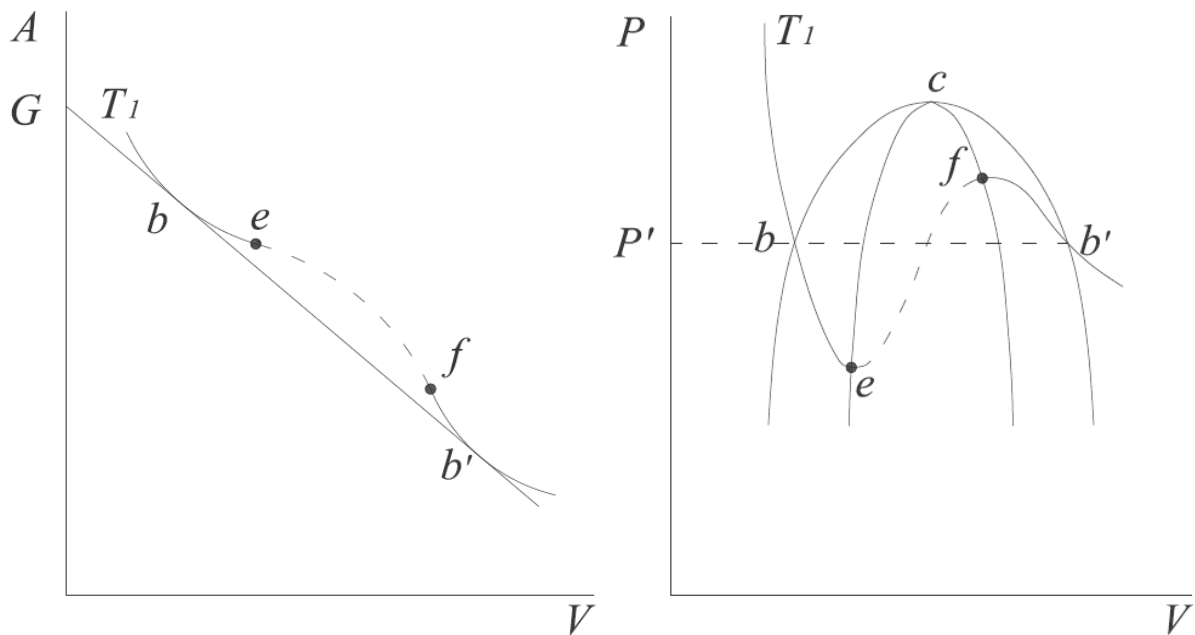


Fig.1.21. Variation de l'enthalpie libre et de la pression en fonction du volume : les traits de courbe compris entre les points b et e (et entre f et b) représentent la condition de métastabilité, entre e et f l'instabilité [10].

Les points ainsi définis définissent une courbe limite appelée Courbe Spinodale pour toutes les températures. Dans un système macroscopique, cette limite spinodale est fortement influencée par les petites perturbations comme les fluctuations moléculaires [10]. Dans la Figure 1.21 on peut observer graphiquement les trois sections des arcs qui décrivent les conditions de Stabilité, Métastabilité et Instabilité.

Sur la base de l'équation d'état formulée par Van der Waals (et/ou Berthelot), les positions des points qui décrivent la limite spinodale peuvent être définies par une équation, proposée par Law [59]. Cette équation valable à très basses pressions, établie une relation entre la température spinodale T_{spin} et la pression P en fonction des caractéristiques critiques (P_{crit} , T_{crit}) :

$$\frac{T_{spin}}{T_c} = \left(\frac{27}{32}\right)^{\frac{1}{n+1}} + \frac{1}{8(n+1)} \frac{P}{P_c} \quad (1.19)$$

Dans cette équation, le paramètre n définit l'équation d'état de base ($n=0$ pour van der Waals ; $n=1$ pour Berthelot) [60].

Plus récemment Speedy [61] a proposé une équation d'état valable pour des températures et des pressions comprises entre $0-100^\circ\text{C}$ et $0-100\text{MPa}$ respectivement:

$$P(V, T) = P_s(T) \left[1 - B \left(\frac{V_s(T)}{V} - 1 \right)^2 \right] \quad (1.20)$$

Où $P_s(T)$ et $V_s(T)$ sont respectivement la pression et le volume de saturation à une température donnée. La variation de la pression de cavitation de l'eau en fonction de la température est présentée dans la figure (Fig. 1.22).

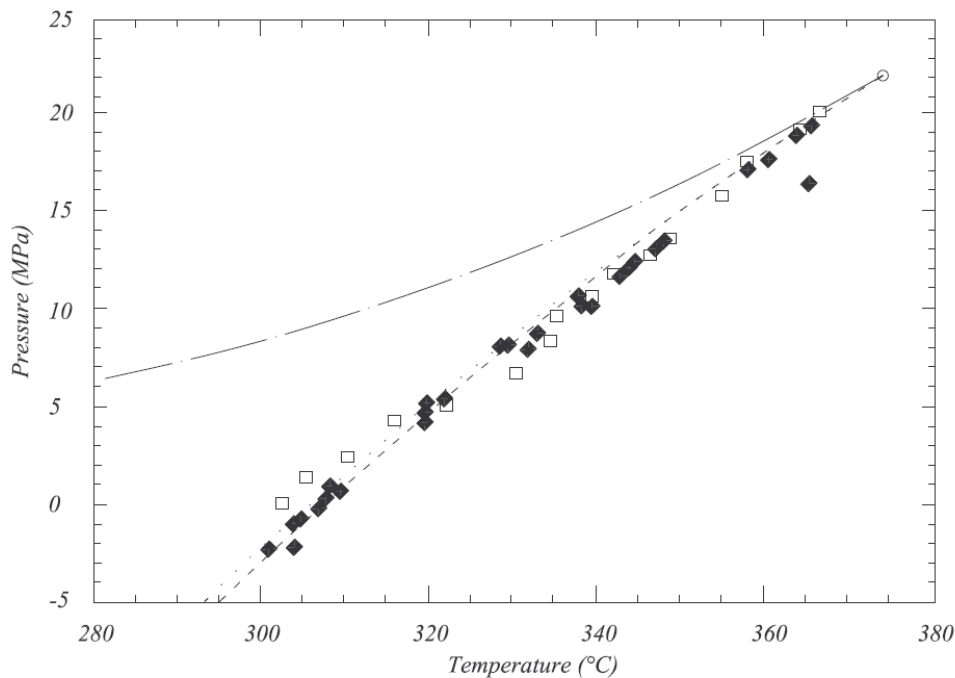


Fig.1.22. Comparaison entre des valeurs expérimentales, obtenues avec les techniques de chaleur pulsée et des inclusions minérales, et la théorie de nucléation classique [11].

1.3.3. Rupture de l'état métastable et formation de l'embryon de vapeur.

La rupture de l'état métastable dans un liquide se produit quand les conditions de stabilité ne sont plus vérifiées. On assiste alors au passage de l'état liquide à l'état gazeux, changement d'état qui peut se produire à une température quelconque comprise entre les courbes binodale et spinodale [62]. Au niveau local, ce passage est dû au fait que les forces intermoléculaires perdent, sous apport énergétique extérieur, leur effet de cohésion. A partir de ce moment a lieu, au sein du liquide métastable, l'activation (ou nucléation) d'un germe de vapeur dont la croissance est conditionnée par l'évolution de son enthalpie libre.

La condition nécessaire pour la stabilité d'un noyau de vapeur est garantie seulement quand ses conditions de température et pression sont telles qu'il se trouve dans un état gazeux en équilibre avec le liquide métastable environnant. Si cet équilibre n'est pas atteint, le noyau ne peut que disparaître ou exploser.

La variation du potentiel thermodynamique (enthalpie libre G) nécessaire à ce passage comporte deux contributions : un terme de volume, qui diminue lorsque le noyau grossit et un terme relatif à la surface de contact entre le germe et le liquide, par effet de la tension superficielle, qui croît avec l'aire du noyau.

En considérant le rayon (r) comme dimension caractéristique du germe et en raison de la différence de puissance (r^3 pour le volume et r^2 pour la surface), on peut affirmer que pour les petites valeurs de r , le terme de surface est prépondérant. Et inversement, pour les grandes valeurs de r , c'est le terme volumique qui domine. Dans les deux cas, G décroît naturellement mais dans le premier cas le noyau se résorbe en retournant à l'état liquide métastable alors que dans le second il se résorbe en menant le fluide vers son état stable en phase gazeuse.

On peut donc déduire qu'il existe une taille critique (r_c) qu'un germe doit atteindre pour être en équilibre avec le liquide métastable et pour devenir effectif dans la transition vers l'état stable.

L'équilibre thermodynamique du germe peut être écrit en fonction de trois équilibres : de masse, thermique et mécanique.

L'équilibre de masse assure un échange de matière (molécules) nul à l'interface gaz-liquide. L'équilibre thermique impose une température au sein du liquide métastable (T_l) égale à la température du germe de vapeur (T_v)

$$T_l = T_v \quad (1.21)$$

L'équilibre mécanique impose au germe une forme sphérique en raison de l'équation de Laplace Young. Cette équation relie en effet la tension superficielle (γ) à la différence de pression des deux phases ($P_l - P_v$) agissant sur l'interface

$$P_l - P_v = \frac{2\gamma}{r_e} \quad (1.22)$$

Avec r_e le rayon du germe à l'équilibre.

Pour déterminer l'évolution du fluide, il faut choisir le potentiel thermodynamique le mieux adapté pour décrire cette situation : normalement l'enthalpie libre externe (G_e) avec P et T imposés

$$G_e = U - T_e S + p_e V \quad (1.23)$$

Si on considère ΔG_e la variation de l'enthalpie libre externe lorsqu'un germe de vapeur de rayon r (ou de n moles) apparaît, l'équation (1.23) peut s'écrire en fonction des potentiels chimiques des deux phases telle que

$$\Delta G_e = n[\mu_v(T_e, P_e) - \mu_l(T_e, P_e)] + \gamma 4\pi r^2 - n(P_v - P_e)V_v \quad (1.24)$$

Avec

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V_v(T_e, P_e)} \quad (1.25)$$

Où $V_v(T_e, P_e)$ représente le volume molaire dans la phase gazeuse. La courbe qui décrit la variation de l'enthalpie libre externe en fonction du rayon du germe est représentée dans la Figure 1.23 :

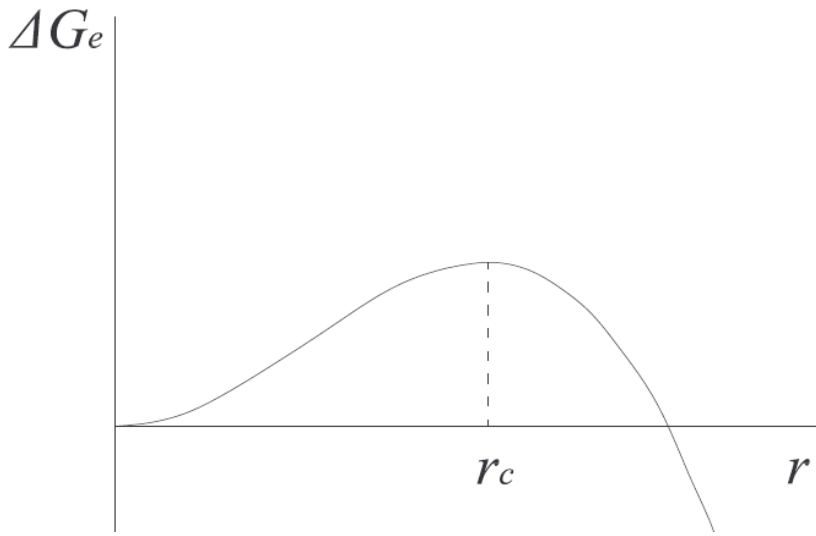


Fig.1.23. Variation de l'enthalpie libre externe ΔG_e en fonction de la variable interne r , d'un germe de vapeur [58].

Le maximum, obtenu par la dérivée nulle de ΔG_e en fonction de r , représente la taille critique du germe de vapeur

$$\left\{ \begin{aligned} r_c &= \frac{2\gamma v_v(T_e, p_e)}{\mu_l(T_e, p_e) - \mu_v(T_e, P_e)} = \frac{2\gamma v_v(T_e, p_e)}{RT_0} \frac{P_s(T_e)}{P_e - P_s(T_e)} \\ \Delta G_e(r_c) &= \frac{16\pi\gamma^3 v_v^2(T_e, p_e)}{3[\mu_l(T_e, p_e) - \mu_v(T_e, P_e)]^2} \end{aligned} \right. \quad (1.26)$$

Quand la condition $r > r_c$ est vérifiée, le germe grossit jusqu'à ce que la totalité du liquide soit vaporisée [58] (Figure 1.24).

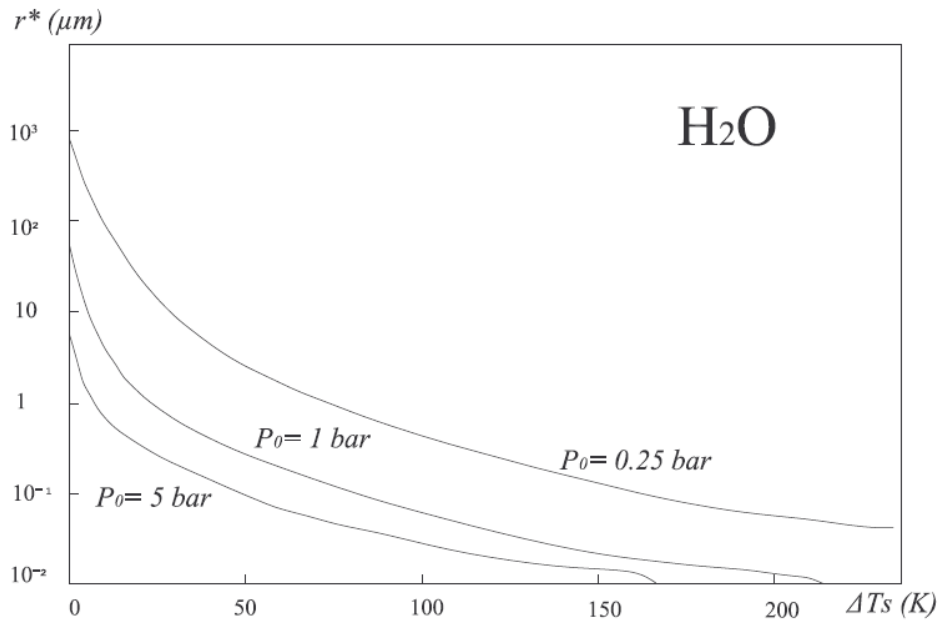


Fig.1.24. Variation du rayon critique ($r^*=r_c$) d'un germe de vapeur en fonction de la température du liquide métastable [62].

1.3.4. Nucléation homogène et hétérogène

Lorsqu'un embryon de vapeur dans un liquide dépasse la taille critique, la nouvelle phase croit de manière spontanée. Si l'embryon se forme au sein d'un liquide pur sans avoir aucune sorte d'interaction avec des corps de nature différente (un fluide ou un objet solide), le processus de formation de l'embryon est appelé nucléation *homogène*. Dans le cas contraire on parle de nucléation *hétérogène*.

Nucléation homogène

L'évaluation théorique du taux de formation des embryons de taille critique, dans un liquide pur, a été proposée pour la première fois, dans les années 1920, par Wolmer and Weber. Cette théorie a pris le nom de théorie classique de la nucléation (*Classical theory of nucleation*). Plus tard, plusieurs auteurs ont développé et intégré la théorie avec des vérifications expérimentales [63].

La théorie décrit le taux de nucléation J ($Nm^{-3}s^{-1}$) comme la différence entre le taux de vaporisation et le taux de condensation à l'intérieur d'une certaine population de noyaux dont l'équilibre est associé à une taille caractéristique qui représente la dimension critique (rayon critique et/ou nombre critique de molécules).

Cette théorie repose sur deux hypothèses. La première est que l'éventualité d'une collision entre deux embryons est considérée comme improbable avant la vaporisation (la densité de l'embryon est négligeable par rapport à celle du liquide environnant). La seconde est que la formation des embryons est assimilée à un processus réversible [62].

Le taux de nucléation J à la température T , peut être écrit, en considérant le facteur de Boltzmann [58], sous la forme :

$$J = \beta A(x) N \exp \left[\frac{-\Delta G(x)}{k_b T} \right] \quad (1.27)$$

Dans cette équation $A(x)$ représente l'aire de la surface d'un noyau qui contient un nombre x de molécules, N est le nombre de molécules par unité de volume, $\Delta G(x)$ est l'enthalpie de formation d'un noyau contenant x molécules, à P_0 et à T_0 (pression et température dans la phase liquide) constants. β représente le taux d'échange de molécules à la surface du noyau et peut être décrit par la théorie cinétique des gaz:

$$\beta = \frac{P_v}{(2\pi M k_b T_0)^{1/2}} \quad (1.28)$$

Où P_v est la pression de vapeur dans le noyau à l'équilibre, k_b est la constante de Boltzmann et m la masse molaire.

L'énergie de formation de l'embryon peut être définie comme

$$\Delta G_{ve} = \frac{16\pi\gamma^3}{P_v - P_0} \quad (1.29)$$

Dans le cas où le noyau est sphérique, en raison des effets de la tension superficielle, l'équation de Young-Laplace est applicable. Si la pression est évaluée par :

$$P_v = P_{sat}(T_0) \exp \frac{v_l [P_0 - P_{sat}(T_0)]}{RT_0} = P_{sat}(T_0) y \quad (1.30)$$

Alors, l'équation (1.27) prend la forme

$$J = N \left(\frac{3\gamma}{\pi M} \right)^{1/2} \exp \frac{-16\pi\gamma^3}{3k_b T [P_{sat}(T_0) y - P_0]^2} \quad (1.31)$$

L'évolution du taux de nucléation est bien représentée sur la Figure 1.25. On observe ainsi que la variation de J est considérable par rapport à la variation de température associée [62].

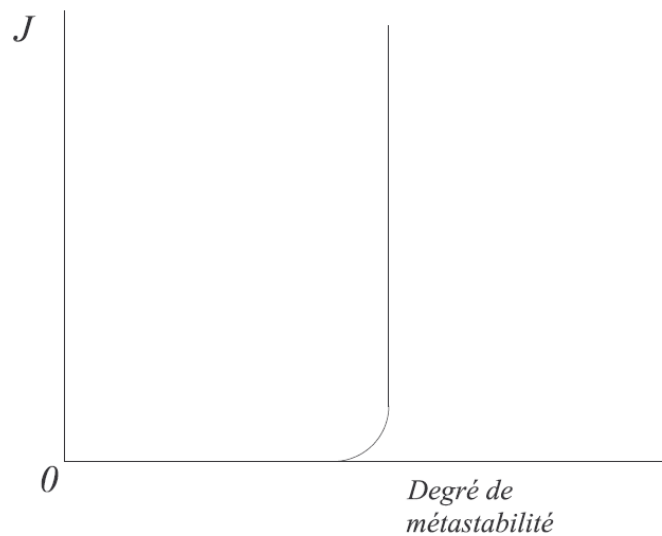


Fig.1.25. Évolution du taux de nucléation J en fonction du degré de métastabilité mesuré : $\Delta T = T - T_{sat}$ [62].

La théorie classique de nucléation homogène décrit des phénomènes microscopiques en utilisant des concepts de thermodynamique macroscopique. Cette approche engendre un certain degré d'incertitude dans les calculs [12]. En effet, des divergences ont été observées entre la théorie et l'expérience, les valeurs théoriques s'étant révélées parfois supérieures aux résultats expérimentaux.

Plusieurs auteurs ont alors proposé des modèles plus complexes dans l'objectif d'obtenir des valeurs théoriques plus cohérentes avec les données expérimentales. On citera notamment le Molecular Cluster Model proposé récemment (1991) par Kwak et Lee [64]. La comparaison dans le tableau 1.6 entre les valeurs prédites par les deux théories et les résultats expérimentaux obtenus pour plusieurs hydrocarbures, souligne en effet l'optimisation du modèle de Kwak et Lee.

Liquide	Valeurs prédites en T [K]		Résultats expérimentaux en T [K]		% erreur du Cluster model
	Cluster model	Théorie classique	Etude[63]	Autres	
Pentane	421.0 (416.3)	421.5	421.0	421.0 (Blander et al.,1971)	0 (1.12)
Hexane	456.7 (451.2)	457.5	456.0	457.0 (Blander et al.,1971)	0.15 (1.05)
Cyclohexane	491.3 (489.8)	489.5	492.0	492.8 (Heberart et al.,1975)	0.14 (0.45)
Benzène	506.0 (500.9)	501.0	504.0	504.0 (Proteus and Blander, 1975)	0.40 (0.62)
Global					0.17 (0.81)

Tab 1.6. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales pour plusieurs hydrocarbures à la pression atmosphérique [64].

Nucléation hétérogène

Si on considère la nucléation d'un germe de vapeur dans un liquide en contact avec une paroi, on parle de nucléation hétérogène. Dans ce cas, le potentiel thermodynamique (équation 1.28) change avec une contribution différente des effets de surface relatifs à toutes les substances impliquées dans le processus.

$$\Delta G_e^{hét} = n[\mu_v(T_e, P_e) - \mu_l(T_e, P_e) - (P_v - P_e)V_v] + \Delta G_{surf}^{hét} \quad (1.32)$$

Dans cette équation le terme $\Delta G_{surf}^{hét}$ intègre les produits de chaque surface (A) par son coefficient de tension superficielle (γ) relatif : lv pour l'interface liquide-vapeur, pv pour l'interface paroi-vapeur et lp pour l'interface liquide-paroi.

$$\Delta G_{surf}^{hét} = \gamma_{lv}A_{lv} + \gamma_{pv}A_{pv} + \gamma_{lp}A_{lp} \quad (1.33)$$

L'aire de la portion de fluide concernée par le phénomène est celle représentée dans la Figure 1.26 où θ est l'angle de raccordement des trois phases. Dans ce cas, l'équilibre mécanique impose au germe une forme de calotte de rayon r . Par la suite, on peut écrire la variation de l'enthalpie libre externe pour une transformation hétérogène comme le produit de l'équation 1.25 par un facteur de forme $F(\theta)$, fonction de l'angle de contact. $F(\theta)$ est défini par l'équation 1.35 et représenté dans la figure 1.27 [58].

$$\Delta G_e^{hét} = F(\theta)\Delta G_e \quad (1.34)$$

$$F(\theta) = \frac{(1 + \cos \theta)^2(2 - \cos \theta)}{4} \quad (1.35)$$

En réalité une paroi parfaitement non mouillante ($\theta=180^\circ$) n'a pas de sens. La pratique montre que les angles de contact les plus importants déterminés expérimentalement sont de l'ordre de $\theta=140^\circ$ [65].

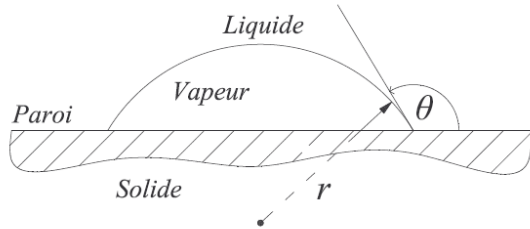


Fig. 1.26 Germe de vapeur sur une paroi lisse.

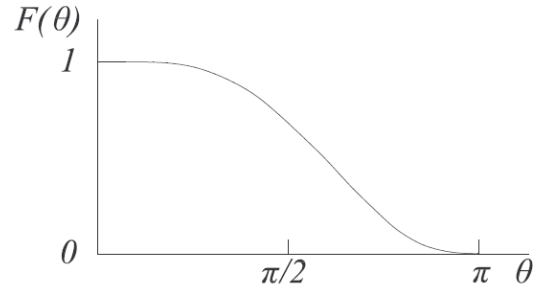


Fig. 1.27 Variation de $F(\theta)$ pour une paroi lisse entre un angle $\theta=0^\circ$ (fluide parfaitement mouillant) et $\theta=180^\circ$ (fluide non mouillant) [58].

Si la surface n'est pas lisse, on peut envisager plusieurs configurations du germe de vapeur adaptées à la forme de la surface (Figures 1.28 et 1.29). Ainsi, le facteur de forme admet une formulation plus complexe en fonction de la configuration géométrique.

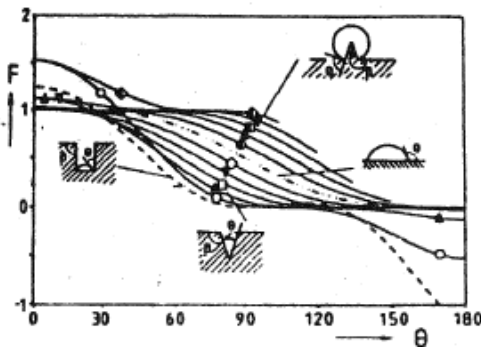


Fig. 1.28 $F(\theta)$ pour des cavités coniques [66].

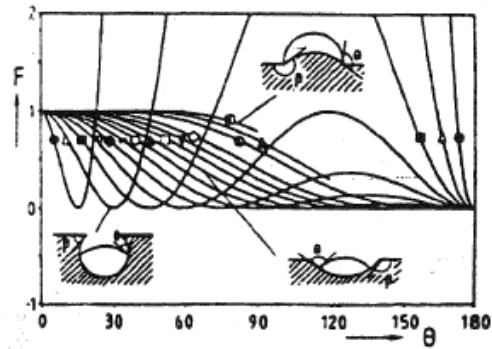


Fig. 1.29 $F(\theta)$ pour des cavités sphériques. Les figures 1.28 et 1.29 donnent la variation de F en fonction de l'angle de contact θ et de l'angle β d'ouverture de la cavité pour des cavités respectivement coniques et sphériques [66].

Nucléation hétérogène à l'interface entre deux liquides

Si le liquide surchauffé est immergé dans un autre liquide, on se trouve dans des conditions identiques à celles présentées précédemment avec la technique du *Host Liquid* (Fig. 1.20). Une émulsion d'eau dans l'huile, avec les petites gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse, peut également être considérée comme un système du type *Host Liquid*. Dans ce cas, la

nucléation se vérifie dans une zone à proximité de l'interface entre les deux fluides. L'endroit précis où a lieu la nucléation du germe de vapeur est déterminé par l'interaction des forces de surface agissant autour de l'embryon.

Trois zones de nucléation sont alors théoriquement possibles : à l'intérieur du fluide surchauffé, à l'intérieur du fluide hôte (bubble blowing) ou à l'interface de séparation des deux fluides [11]. Dans le cas d'une nucléation à l'interface, l'embryon, en ayant une forme lenticulaire (Fig. 1.30), peut atteindre une taille critique (r_c) seulement si la condition suivante est vérifiée :

$$\gamma_{ab} > |\gamma_b - \gamma_a| \quad (1.36)$$

Dans cette équation, γ_a est la tension superficielle du fluide a , γ_b la tension superficielle du fluide b et γ_{ab} la tension à l'interface entre les deux fluides. La contribution de l'interaction de ces forces à la surface est alors donnée par l'équation [11, 67, 68]:

$$\gamma_{ab} = \left[\frac{\gamma_a^3 + \gamma_b^3}{2} + \frac{\gamma_{ab}^3}{16} + \frac{3\gamma_a^2\gamma_b^2}{8\gamma_{ab}} - \frac{3\gamma_{ab}(\gamma_a^2 + \gamma_b^2)}{8} - \frac{3(\gamma_a^4 + \gamma_b^4)}{16\gamma_{ab}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.37)$$

et l'équation qui décrit le taux de nucléation est enrichie par un nouveau facteur de forme et par une densité volumique N proportionnelle à $N^{2/3}$ [67].

Si la nucléation se déroule au sein d'un des deux fluides, on se trouve alors dans une des conditions suivantes :

$$\gamma_b \geq \gamma_a + \gamma_{ab} \quad (1.38)$$

$$\gamma_a \geq \gamma_b + \gamma_{ab} \quad (1.39)$$

Dans ces conditions, le fluide qui offre la plus faible résistance mécanique au niveau des forces de surface sera l'hôte de l'embryon du fluide surchauffé. Dans le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile, l'huile est le composant qui possède les valeurs de tension superficielle les plus basses et avec l'action d'un surfactant lipophile cette grandeur peut être réduite. Dans ce cas là, on se trouvera dans la situation représentée par la position 4 de la Figure 1.31 et la nucléation aura lieu avec le mécanisme appelé *Bubble Blowing*.

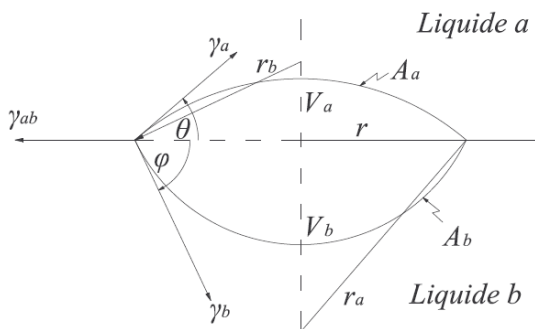


Fig. 1.30 Nucléation à l'interface : embryon lenticulaire [67].

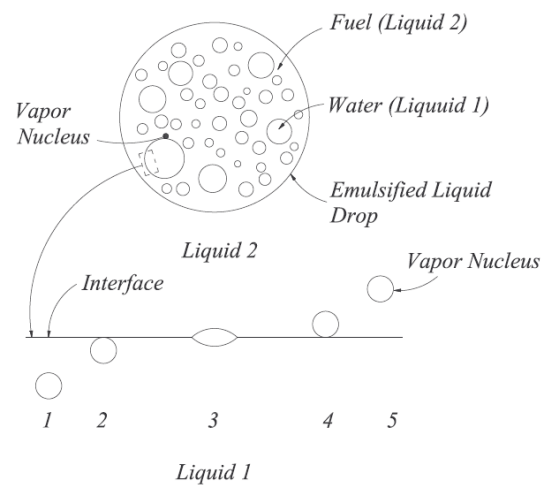


Fig. 1.31 Les 5 sites de nucléations possibles dans une émulsion d'eau dans l'huile [70].

Si la tension superficielle de l'huile est plus élevée que celle du liquide surchauffé, la nucléation aura lieu dans l'eau et le taux de nucléation sera celui d'une nucléation homogène [67].

1.4 Approche expérimentale à la micro-explosion

1.4.1 Introduction

Un gros effort scientifique a été consacré à l'observation expérimentale du phénomène de la micro-explosion. A partir des enjeux technologiques impliquant l'utilisation du phénomène de vaporisation violente des liquides, les expériences proposées dans la littérature se sont focalisées sur l'évaluation des conditions de génération du phénomène. Le principe de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre, par exemple, a permis de développer nos connaissances des conditions de nucléation par ébullition induite par une très forte augmentation de la température (de l'ordre de $9 \cdot 10^4 \text{ K s}^{-1}$) [70, 71, 72].

Dans le cas plus spécifique des émulsions d'eau dans un produit huileux, les travaux sur la micro-explosion visent à maîtriser ce phénomène dans le domaine de la combustion. A partir de ce point de vue, il devient donc important de connaître le comportement d'une goutte d'émulsion dans les conditions présentes dans une chambre de combustion. La réalisation des expériences dans une flamme, par exemple, incarne ce type d'approche. Avec cette approche typiquement phénoménologique, l'influence de la pression extérieure, l'influence du volume d'eau contenu, l'influence de la température et/ou du temps (*waiting time*) nécessaire à l'apparition de la micro-explosion, des gaz dissous dans l'eau, sont à la base de la plupart des travaux proposés.

D'autres approches applicatives ont focalisé leur attention sur des points cruciaux comme les effets sur les différents combustibles; l'efficacité de combustion ; l'influence sur la composition des gaz de combustion à l'échappement.

Dans le cas où l'étude de la micro-explosion est focalisée sur une goutte d'émulsion individuelle, les techniques expérimentales sont multiples. En considérant a priori que chaque technique est choisie selon l'objectif de la recherche, une première classification peut être donnée en fonction des aspects invasifs offerts par l'application expérimentale. Dans le cas d'une approche fortement intrusive, les résultats sont conditionnés par l'importante contribution fournie par les hétérogénéités. En effet, la présence et donc l'interaction de corps étrangers dans la goutte d'émulsion offre une certaine incertitude sur le résultat. Cependant, ces techniques offrent la possibilité d'évaluer certaines caractéristiques intimes de l'échantillon impossibles à mesurer autrement, comme par exemple la variation de la température à l'intérieur de la goutte. Un exemple de technique intrusive est celui de la goutte suspendue (*Suspended Droplet*).

Si l'expérience ne prévoit pas de systèmes de mesure intrusifs, les hétérogénéités seront relativement réduites et les tests, d'un point de vue phénoménologique, seront plus proches de la réalité. La limite de ces approches non intrusives consiste dans l'extrapolation des données qui est souvent basée sur l'observation visuelle du phénomène et de son histoire chronologique. Le résultat fait abstraction d'une connaissance précise des conditions thermodynamiques de l'échantillon. La plus représentative des techniques non intrusives est celle de la gouttelette en chute libre (*Drop Tower*).

Un autre système intéressant proposé par la littérature est l'observation de la micro-explosion d'une goutte placée sur une plaque chauffante. Cette technique utilise l'effet Leidenfrost pour réduire au maximum le contact avec la surface chauffante.

Une présentation générale de ces différentes techniques et des résultats obtenus est proposée ci-dessous.

Les émulsions prises en considération dans ce travail sont de type W/O (eau dispersé dans l'huile) mais une partie importante de la littérature a été consacré à l'étude des émulsions composées par plusieurs combustibles ayant des caractéristiques différentes. Lasheras et al. [73] ont testés des mélanges binaires de n-paraffines ; Wang et Law [74] ont testé du méthanol et de l'éthanol émulsionné avec du dodécanol ou du diesel. Plus récemment Calabria et al. [75] ont testées des émulsions d'huile provenant d'un procédé de pyrolyse avec du diesel. Les résultats de ces expériences montrent que les effets d'atomisation sont réduits par rapport aux émulsions avec l'eau en raison des différences du point d'ébullition. Law, en accord avec Lasheras et al. [76], postule que le point d'ébullition de la phase continue doit être supérieur à la limite de surchauffe de l'eau à la pression atmosphérique (550 K) pour être certain d'assister au phénomène de micro-explosion (Table 1.6).

Émulsion	(°C) Temp. d'ébullition de l'hydrocarbure	(°C) limite surchauffe de l'émulsion avec l'eau	Micro-explosion ?		
			Law [75]	Avedisian at Andres[77]	Lasheras et al. [76]
<i>n</i> -dodécane	216	253	no	no	no
<i>n</i> -tétradécane	252	253	no	?	oui
<i>n</i> -hexadécane	287	263	no	oui	oui

Tab.1.6. Déclenchement de la micro-explosion à pression atmosphérique pour des émulsions avec 35% d'eau en volume [77].

1.4.2 Micro-explosion d'une goutte suspendue

Le premier travail de recherche connu à avoir utilisé la technique de la gouttelette suspendue est celui présenté par Kobayasi en 1955 [78] où une fibre en quartz servait de support pour une goutte de combustible. Par la suite, plusieurs auteurs ont proposé la même expérience avec différentes variantes pour observer le comportement d'une goutte d'émulsion.

La structure des dispositifs expérimentaux a une conception de base assez commune. L'échantillon d'émulsion, sous forme de goutte de diamètre compris entre 0.35 [20] et 2.5 mm [79], est placé sur le fil d'un capillaire en quartz ou en verre d'une taille variable, entre 18 μ m [20] et 0.25 mm [80]. Grâce à sa tension superficielle la goutte reste attachée à la fibre pour toute la durée de l'expérience. La variation de la température est contrôlée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. Avec cette disposition, la température enregistrée correspond à celle présente dans l'environnement autour de la goutte (four) [45, 79, 80, 81]. Une variante de cette technique souvent proposée est celle où le thermocouple a aussi la fonction de support de la goutte. De cette façon, la température enregistrée correspond à la température à l'intérieur de la gouttelette même (Figure 1.33, Figure 1.34) [75].

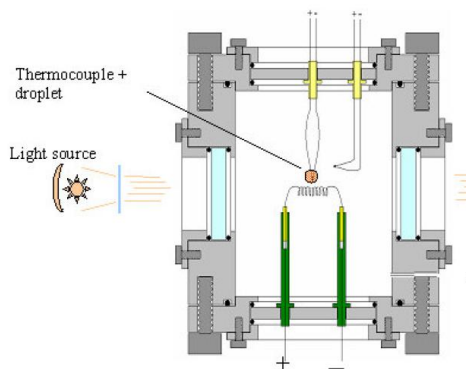


Fig.1.33. Thermocouple comme support [75].

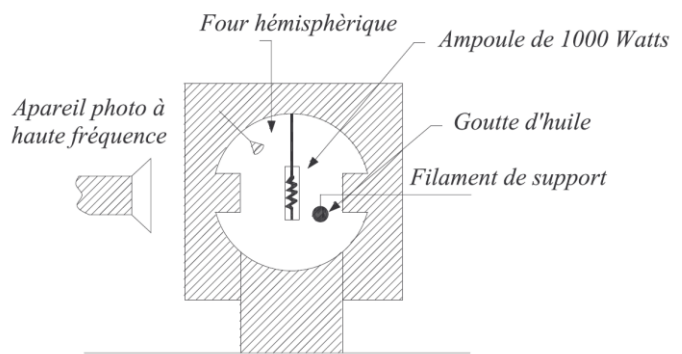


Fig. 1. 34. Filament comme support [78].

Villasenor et Garcia [78] ont proposé l'utilisation d'une ampoule de 1000 W dotée d'un filament en Tungstène. Avec ces systèmes il est possible de monter très rapidement (1000°C/s) à des températures très élevées (1300°C).

Ces techniques sont souvent couplées avec des systèmes de capture d'images à haute fréquence qui fournissent la possibilité d'évaluer la chronologie des événements avec des références optiques.

La majorité des expériences sont réalisées en présence de flamme. En effet, les trois données (images, temps, température) tirées de ce test nous permettent d'évaluer le phénomène de combustion de la goutte individuelle tout au long de son "histoire".

A partir du moment où la goutte se trouve dans le four et où le système de chauffage est déclenché, les premiers phénomènes observables sont l'effet de coalescence qu'impliquent les gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse et l'allumage de la flamme. La réduction de la taille de la goutte par évaporation et atomisation induite par la micro-explosion sont les dernières phases observables.

La Figure 1.35 résume l'évolution de la température de la goutte et des phénomènes observables au cours du temps.

Séparation

Le phénomène de la séparation des deux composants par coalescence est bien visible dans les images proposées par Segawa et al. [80] (Figure 1.36). Comme on peut le voir, l'émulsion caractérisée par sa couleur typiquement opaque et laiteuse, devient presque complètement transparente. En effet, les gouttelettes d'eau dispersées se concentrent au centre de la goutte en gardant un aspect laiteux.

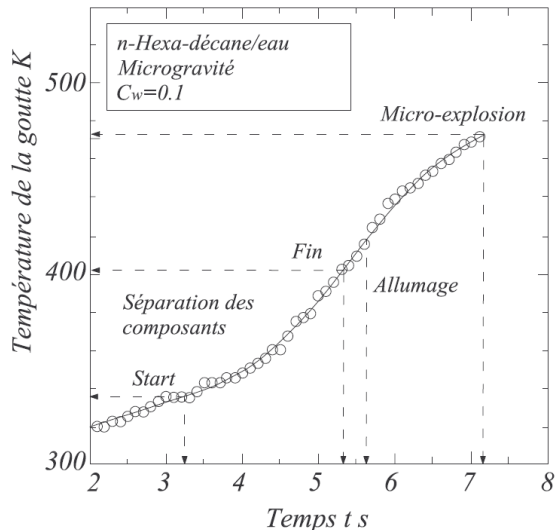


Fig.1.35. Histoire thermique de la goutte [80].

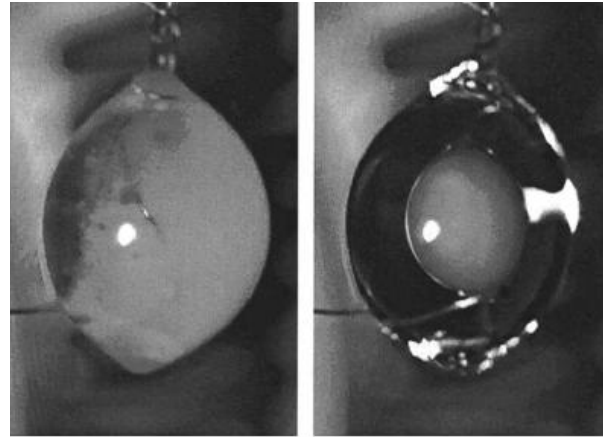


Fig.1.36. Séparation huile-eau en microgravité [80].

A partir de ce moment il est important de savoir quel phénomène se produira en premier entre l'ignition ou allumage (déclenchement de la réaction de combustion) donnée par un taux d'évaporation suffisamment important de la couche d'huile et la micro-explosion. Une étude [81] a montré que l'ignition subvient avant la micro-explosion. Ainsi il est communément admis aujourd'hui que dans la majorité des cas de combustion d'émulsions, la micro-explosion survient après l'apparition de la flamme.

Ignition

Plusieurs auteurs ont proposés des résultats intéressants sur le phénomène d'ignition pour comprendre l'influence de tous les paramètres, notamment la quantité d'eau dans l'émulsion, la taille de la goutte, la température, et surtout l'influence du combustible utilisé. En effet, les propriétés qui caractérisent un combustible, comme la viscosité, le point d'ébullition, la tension superficielle etc. peuvent être très différentes. Cet aspect rend très difficile la généralisation de résultats obtenus pour un combustible donné à l'ensemble des combustibles. [79] montre que c'est surtout la température ambiante qui influence l'ignition et qu'à une température plus élevée correspond un retard d'ignition réduit. Les autres variables comme le contenu d'eau et la taille de la goutte n'ont pas un effet trop important (Figure 1.37). Un aspect important, dans le cadre de ce travail, a été récemment proposé par Massoli et al. [13]. La structure intérieure de la goutte, caractérisée par son degré d'homogénéité de la phase dispersée, a une influence assez importante dans le cas d'émulsions très poly-dispersées. Cette influence se réduit et tend à converger vers des valeurs caractéristiques quand les émulsions sont très homogènes. La Figure 1.38 résume ce concept en représentant la température d'ignition d'une émulsion d'eau dans le diesel en fonction du temps d'homogénéisation (*Bottom*, *Mixed* et *Top* désignent le point de prélèvement de l'échantillon dans le réservoir contenant l'émulsion : en raison de la gravité, les plus grosses gouttelettes dispersées ont tendance à se déposer).

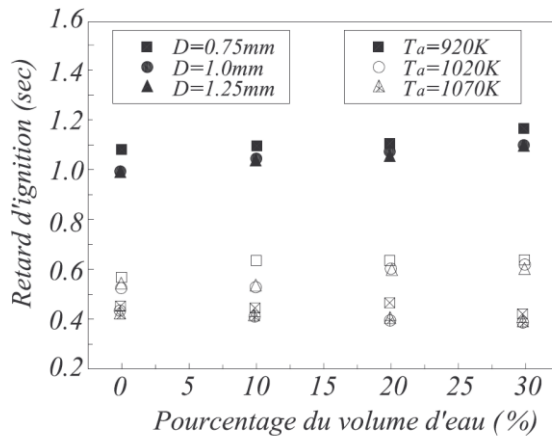


Fig.1.37. Influence de la température ambiante sur le retard d'ignition [79].

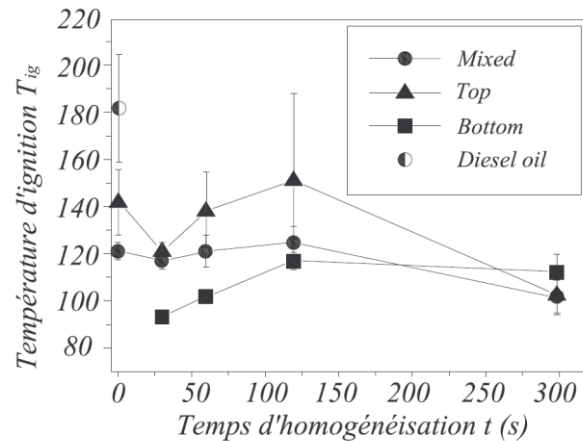


Fig.1.38. Température d'ignition en fonction du temps d'homogénéisation pour des émulsions d'eau dans l'huile [13].

Réduction du volume de la goutte d'émulsion par évaporation

Le processus d'évaporation de la goutte d'émulsion est conditionné par la présence de deux fluides chacun avec ses caractéristiques et par la possibilité d'une vaporisation violente de l'eau au delà de sa température d'ébullition (micro-explosion). L'analyse du phénomène d'évaporation peut être abordée selon deux hypothèses antagonistes.

Law et al. [60] proposent une première approche qui considère la goutte chauffée soumise à un important phénomène de circulation convective à l'intérieur. De cette façon l'huile et l'eau sont considérées avoir le même taux d'évaporation et les deux fluides se vaporisent à la même température que l'eau. Avec cette approche, la micro-explosion n'est pas prise en compte (*Distillation Limit*).

Le deuxième approche est appelé *Frozen Steady Depletion* et considère qu'il n'y a aucun mouvement convectif à l'intérieur et l'eau tend à s'évaporer quand la surface de la goutte a régressé au point de toucher les bords des gouttelettes dispersées les plus éloignées du centre de la goutte d'émulsion. Dans ce cas, l'eau peut dépasser son point d'ébullition et se trouver dans un état métastable [60]. Récemment, cette dernière approche a été utilisée par Tarlet et al. [15] pour modéliser l'évaporation d'une goutte d'émulsion d'eau dans le fioul lourd.

Du point de vue expérimental, l'évaporation de l'eau est peu importante. Kadota et Yamasaky ont ainsi montrés que, dans le cas d'une émulsion d'eau et d'Hexa-décane en condition de microgravité, le volume d'eau reste constant et que seul le combustible s'évapore en réduisant son volume jusqu'à 30% (Figure 1.39.)

Sputtering and Swelling

La variation de volume est souvent accompagnée d'un phénomène qui annonce à l'avance la micro-explosion et qui consiste en une période d'instabilité de la forme de la goutte appelée *sputtering and swelling*. En effet, les gouttelettes d'eau dispersées qui se trouvent plus proches de la surface de la goutte d'émulsion et celles avec la taille la plus importante, peuvent changer de phase indépendamment à des moments différents. L'augmentation de volume générée par la vaporisation de l'eau va perturber en surface la goutte jusqu'à générer des gouttelettes d'huile isolées qui se détachent de la goutte mère. Comme on peut voir sur la Figure 1.40 [82],

l'amplitude des variations de la taille de la goutte peut être assez importante. On peut aussi noter l'influence de la quantité d'eau sur ce phénomène.

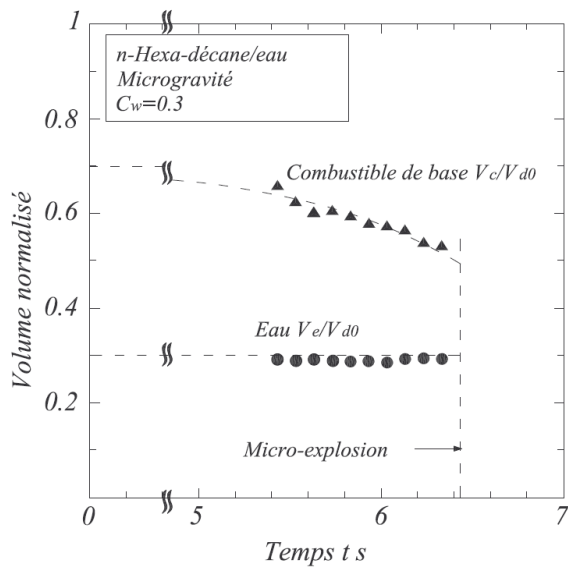


Fig.1.39. Variation du volume de la goutte par évaporation [45].

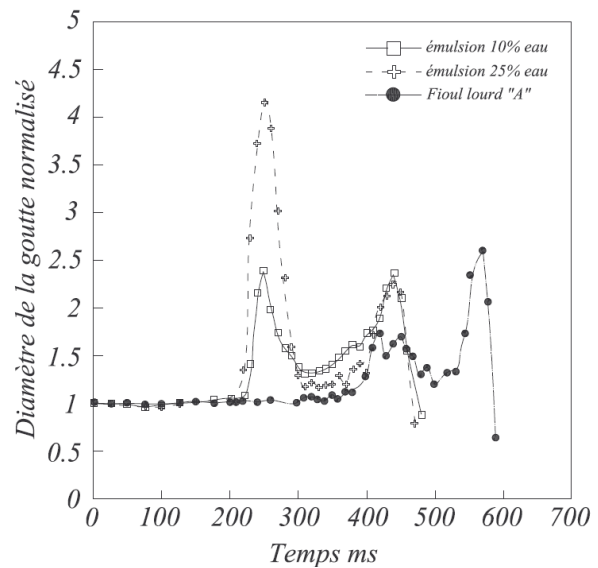


Fig.1.40. Variation du diamètre d'une goutte d'émulsion en fonction du temps [13].

Micro-explosion

La phase de micro-explosion est, du point de vue chronologique, le dernier phénomène pris en compte pendant l'expérience de la gouttelette suspendue. Comme cela a déjà été souligné dans le paragraphe précédent, la rupture de l'état métastable déclenche la vaporisation violente de l'eau. Pour cette raison la majorité des résultats proposés par la littérature sont focalisés sur le retard (*Waiting Time*) et sur la température de micro-explosion. Le retard de micro-explosion est défini par Kadota et Yamasaki [45] comme le temps compris entre l'ignition de la goutte et le moment de l'explosion.

Dryer [20] dans ses premières expériences, sans considérer la température intérieure de la goutte, a noté que la fragmentation par micro-explosion peut être considérée complète après 0,8 ms pour une goutte de 0,35 mm contenant 22% d'eau. En outre, dans le cas des gouttes avec des diamètres compris entre 0,4 et 0,5 mm, le retard augmente en réduisant la taille des gouttelettes d'eau dispersées (entre 10 et 2 μm). Il en déduit que le contenu volumique d'eau et sa distribution jouent un rôle important sur le phénomène de micro-explosion.

Le nombre de paramètres pouvant influencer les deux critères caractéristiques de la micro-explosion (temps et température) est important et il faut noter qu'ils sont pour la plupart dépendants les uns des autres. On peut citer notamment: les caractéristiques de la matrice huileuse de l'émulsion (tension superficielle, volatilité, viscosité etc.), le contenu volumique d'eau, la taille des gouttes d'eau dispersées, les caractéristiques de l'eau (gaz dissous et impuretés), les température et pression ambiantes, la taille de la goutte, la gravité etc.

Nous focaliserons notre attention sur les résultats jugés comme les plus pertinents pour le cadre de ce travail:

Proportion d'eau et gaz dissous

La dépendance du phénomène à la fraction volumique d'eau dispersée a été montrée dans le cas d'expériences au sein des capillaires. Il est montré (Figure 1.41) [83, 84] que la tendance générale est une relation presque linéaire entre le taux de micro-explosion et le contenu d'eau, mais il y a aussi des comportements divergents comme celui de l'heptane. Plus récemment, les mêmes conclusions en termes de température et de temps ont été formulées dans le cas de gouttelettes suspendues (Tab. 1.8).

Cette tendance est explicable par le fait que plus la quantité d'eau diminue, plus l'émulsion se comporte comme de l'hydrocarbure pur, avec une température d'ébullition plus élevée.

L'influence de la présence de gaz dissous dans l'eau a aussi été étudiée, avec un modèle appelé du maillon faible, sous l'angle statistique [85]. La distribution de Weibull du retard d'explosion est représentée dans la Figure 1.42 pour une émulsion réalisée avec de l'eau normalement distillée et avec de l'eau ayant subi un procédé de dégazage [86, 87]. Comme on peut le voir, l'influence du gaz est remarquable surtout dans le cas de petits retards. En effet, la présence du gaz augmente la probabilité de nucléation hétérogène de l'eau, et anticipe ainsi la micro-explosion.

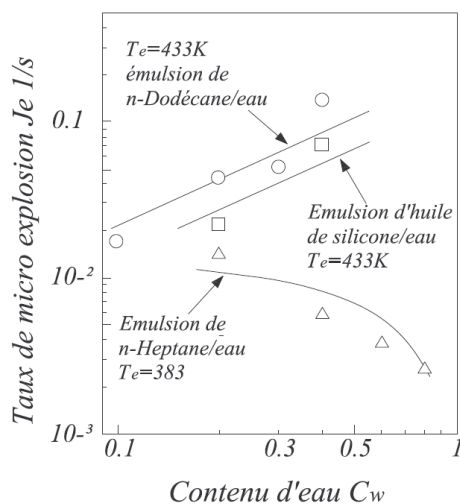


Fig.1.41. Effet de la fraction volumique d'eau sur le taux de micro-explosion dans un capillaire [83, 84].

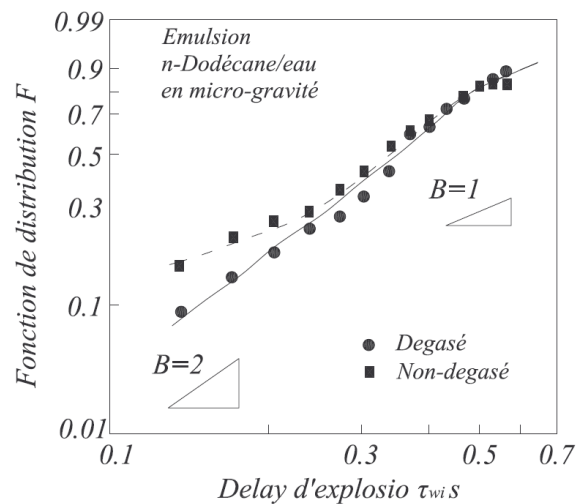


Fig.1.42. Fonction de distribution F de Weibull : effet du gaz dissous dans l'eau sur le retard de micro-explosion [86, 87].

Matrice	Fraction d'eau (%)	Temps (ms)	température (°C)	Référence
Hexa décane	10	-	475,52	[80]
Hexa décane	20	-	462,27	[80]
Hexa décane	30	-	437,4	[80]
Fioul Lourd	10	482	-	[82]
Fioul Lourd	25	470	-	[82]

Tab.1.7. Effet de la fraction volumique d'eau sur température et retard de micro-explosion.

Pression et température extérieures

La pression extérieure a un effet important sur le phénomène de micro-explosion : à son augmentation correspond une augmentation de la probabilité de micro-explosion et une réduction du retard dû au fait que la température de la goutte et le point d'ébullition augmentent rapidement à une pression plus élevée [74]. Si toutefois on augmente la quantité d'eau émulsionnée, cette tendance semble changer. En effet, Tsue et al. [88, 89] ont montré qu'à l'augmentation de la pression extérieure, pour des quantités d'eau croissantes, correspond une diminution de l'intensité de la micro-explosion qui peut aller jusqu'à un comportement similaire au *sputtering*, aussi appelé gonflement ou *puffing* (Figure 1.43, images 5-6 sur la Figure 1.45).

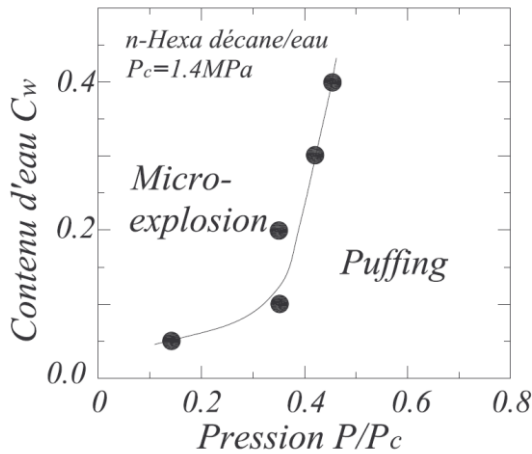


Fig.1.43. Effet de la pression et de la fraction volumique d'eau sur la micro-explosion [88].

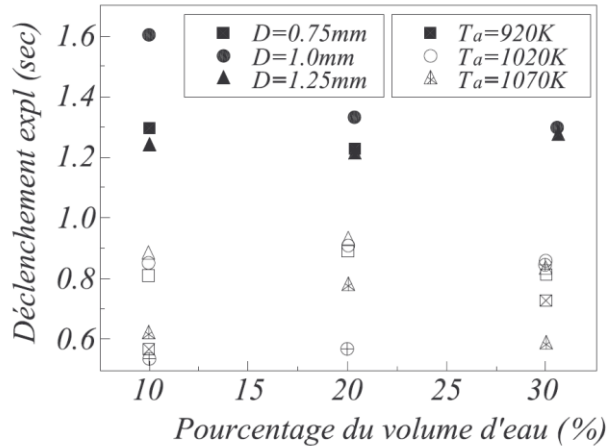


Fig.1.44. Effet de la température ambiante sur le retard de micro-explosion [79].

L'effet de la température extérieure peut être considéré comme une conséquence du flux de chaleur fourni par une résistance chauffante à l'échantillon. En effet, soumettre une goutte d'émulsion à une température ambiante élevée correspond à fournir une énergie thermique élevée. Les conséquences d'une variation de la température ambiante, à parité de fraction volumique d'eau, sont remarquables au niveau du retard de micro-explosion. A l'augmentation de la température correspond une réduction du retard Fig.1.44 [79].

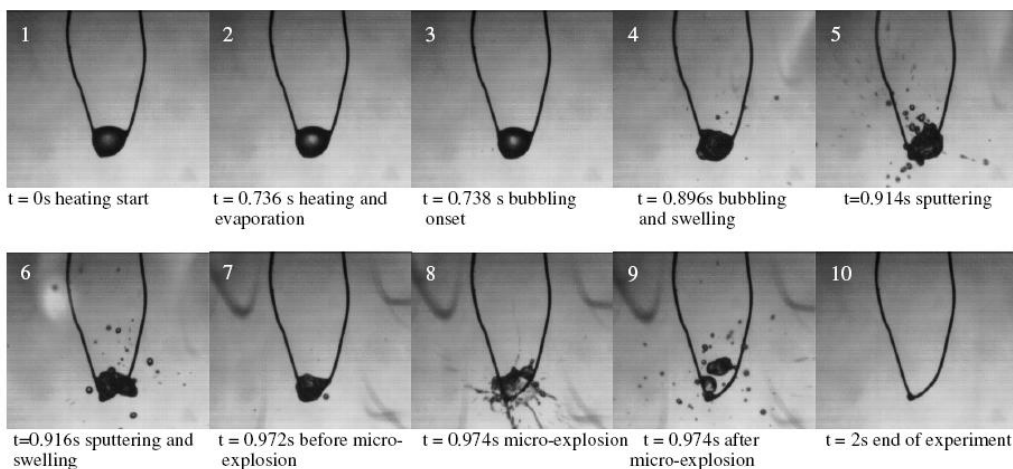


Fig.1.45. Chronologie de l'histoire d'une goutte d'émulsion d'eau dans le diesel [13].

Les images récemment obtenues par Massoli et al. [13] résument l'histoire d'une goutte d'émulsion suspendue soumise à un flux de chaleur (Figure 1.45).

1.4.3 Micro-explosion d'une goutte en chute libre (*drop tower*)

La technique de la goutte en chute libre a été proposée par plusieurs auteurs depuis les années 70. Avec ce système, il est possible d'étudier le comportement d'une goutte individuelle qui tombe sous l'effet de la gravité [74, 90, 91, 92, 93] ou qui est refoulée verticalement par un débit de gaz [73, 77]. Gollahalli et al. [91] ont aussi proposé l'étude des gouttelettes générées par un spray.

En général les objectifs de ce test ne sont pas trop différents de ceux proposés par l'expérience où la goutte est suspendue à un filament. Toute l'histoire de la goutte est enregistrée et analysée, de l'injection à la fin du processus de combustion. Pour ce qui concerne plus précisément le phénomène de micro-explosion, l'influence de la fraction volumique d'eau, du diamètre de la goutte, de la pression et de la température extérieure sont les principaux objets d'étude de cette technique.

Les dispositifs expérimentaux utilisés sont dotés d'un brûleur alimenté par des combustibles gazeux (notamment du méthane CH_4) qui fournissent des produits de combustion mélangés avec de l'air à une température qui peut atteindre 1500 K [73]. La pression à l'intérieur de la section d'essais peut être contrôlée jusqu'à 5 bar [74]. Les gouttelettes d'émulsion sont injectées grâce à des systèmes appropriés et leur diamètre peut varier entre 260 et 1600 μm [74], [91]. Le dispositif est toujours doté d'un système d'acquisition d'images rapide.

Un exemple du système *Drop Tower* est présenté dans la Figure 1.46. Dans la figure suivante (Figure 1.47), une image très éloquentes montre la différence entre la combustion d'une goutte d'*n*-heptane pure (sans micro-explosion) et d'une émulsion d'hexa-décane dans l'heptane avec micro-explosion.

Les résultats obtenus avec cette expérience sont qualitativement très similaires à ceux obtenus par la technique de la gouttelette suspendue. Quantitativement, les différences sont dues au fait que l'hétérogénéité offerte par le fil de support à l'intérieur de la goutte ne sont pas présentes dans le système *Drop Tower*. Dans la suite de ce paragraphe nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence de la fraction volumique d'eau et de la pression extérieure.

Lasheras et al. [77] ont noté qu'en modifiant la fraction volumique d'eau dispersée dans de l'Hexa-décane (de 9 à 18 % en volume), la micro-explosion varie en intensité et dans le temps. Gollahalli [93] affirme que le retard de la micro-explosion augmente en fonction du volume d'eau et décroît avec le diamètre des gouttes d'eau dispersées. En ce qui concerne la propulsion et l'efficacité de la micro-explosion en augmentant la fraction d'eau, Wang et Law [74] ont montré que la micro explosion est d'autant plus puissante que le volume d'eau est important (Figure 1.48. Dans ce graphique, la valeur de D_e est le diamètre de la goutte observée l'instant juste avant la micro-explosion, au cours de laquelle il y a augmentation de taille ; D_0 est le diamètre initial) et Gollahalli et al. [91] ajoutent que la fragmentation est aussi plus efficace.

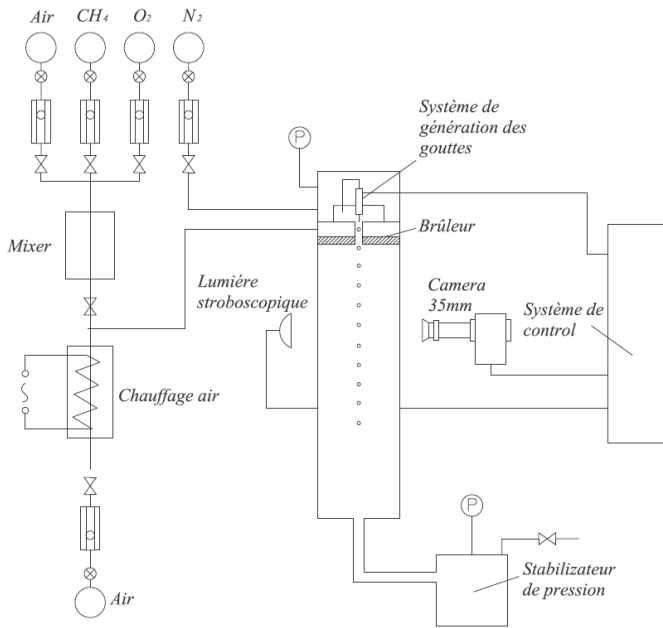


Fig.1.46. Dispositif *Drop Tower* [74].

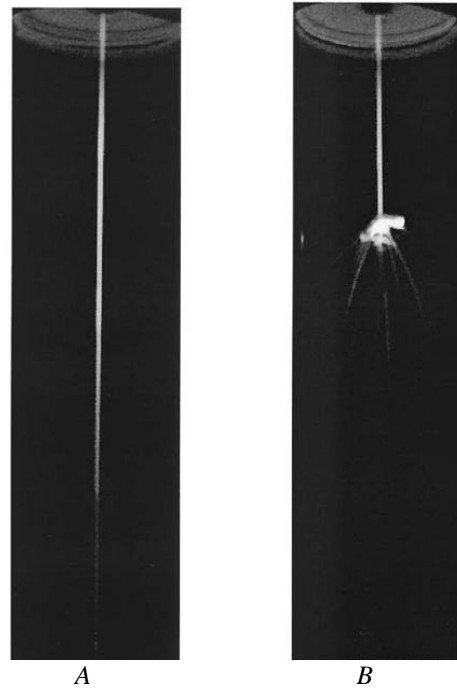


Fig.1.47. Combustion d'une goutte de n-heptane pure (A) et d'une émulsion binaire d'n-heptane et n-hexadecane (B) [90].

La pression extérieure peut aussi jouer un rôle important dans le phénomène. En accord avec les expériences déjà analysées (goutte suspendue), l'augmentation de la pression favorise une tendance à l'anticipation. Cependant, Gollahalli et al. [74] et Wang et Law [91] s'accordent sur le fait que l'intensité de la micro-explosion est souvent affaiblie par l'augmentation de la pression (voir Fig.1.49).

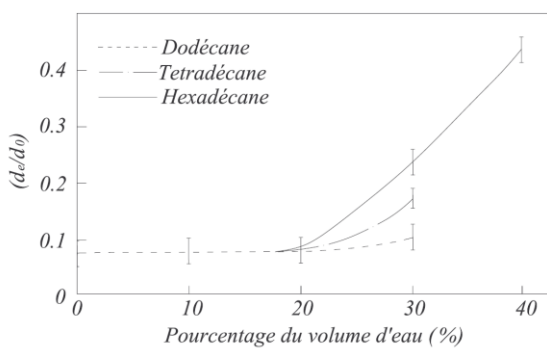


Fig.1.48. Taille adimensionnelle des émulsions à la pression atmosphérique avant la micro-explosion en fonction du pourcentage d'eau [74].

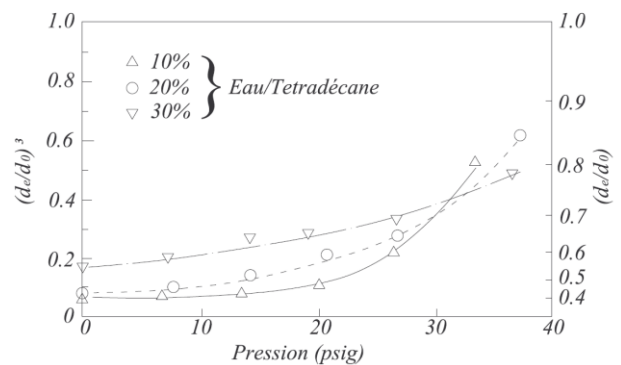


Fig.1.49. Taille adimensionnelle des émulsions en fonction de la pression avant la micro-explosion [74].

1.4.4 Micro-explosion d'une goutte sur une surface chaude : effet Leidenfrost

Une approche expérimentale alternative peut être envisagée pour réaliser une observation rapprochée de l'échantillon (technique de la gouttelette suspendue) sans effets intrusifs liés à la présence de corps étrangers dans la goutte. Cette possibilité est offerte par la technique de la surface chauffante. En effet, il est possible de chauffer une surface, conçue pour accueillir une gouttelette d'un produit liquide (une émulsion dans notre cas) en gardant une forme sphérique sans avoir un contact réel entre l'échantillon et la surface chauffante grâce à un phénomène d'évaporation appelé effet Leidenfrost.

Effet Leidenfrost

En absence d'interface liquide-gaz, la majorité des liquides peuvent être théoriquement chauffés à la pression atmosphérique jusqu'à 90% de leur température absolue critique sans changer de phase [9, 10]. Pour cette raison la température de $0,9T_c$ est généralement citée comme la température de nucléation homogène.

A partir de la théorie des liquides surchauffés on peut dire que l'évaporation violente se vérifie quand un liquide froid et volatile est chauffé jusqu'à sa température de nucléation homogène ($0,9T_c$) par un autre plus chaud (T_h) non volatile :

$$T_h > 0,9T_c \quad (1.40)$$

Cependant, la T_h est limitée à une valeur caractéristique de chaque liquide au-delà de laquelle on n'assiste plus au phénomène de vaporisation violente. La raison de ce comportement est liée à la différence de température à l'interface et au transfert thermique entre les deux liquides, Fig.1.50.

Dans le cas d'un liquide sur une paroi solide avec sites de nucléation, si la différence de température est faible, le transfert de chaleur est assuré par conduction et convection, et on n'assiste pas à la formation de bulle de vapeur à l'interface. Au fur et à mesure que cette différence devient plus grande, on observe d'abord l'apparition des premières bulles de vapeur (*nucleate boiling*) et ensuite la formation d'un nombre de bulle tel qu'on assiste à une réduction du flux de chaleur. Cette phase est caractérisée par une vaporisation instable et assez violente. Si la différence de température à l'interface augmente encore, la vaporisation tend à se stabiliser et à créer un film de vapeur continu entre les deux liquides connu sous le nom d'effet Leidenfrost [10].

Effet Leidenfrost : évaporation d'une émulsion

Le processus d'évaporation d'une goutte d'émulsion sur une surface chaude a été abordé par Avedisani et Fathei [94]. Ils ont étudié les mécanismes qui gouvernent l'évaporation en fonction de la fraction volumique et de la température d'ébullition des composants.

Les résultats montrent que, dans le cas d'émulsions d'eau dans l'heptane et dans le décane (Table 1.6) posées sur une plaque (565 – 680 K) à la pression atmosphérique, les gouttes s'évaporent selon des taux préférentiels. L'eau, avec un taux d'évaporation important, domine le phénomène dans les premiers instants du processus, quand elle se trouve dispersée dans le décane. Il y a ensuite une rupture de pente due à l'évaporation complète de l'eau, et c'est alors le produit résiduel qui domine le processus (décane).

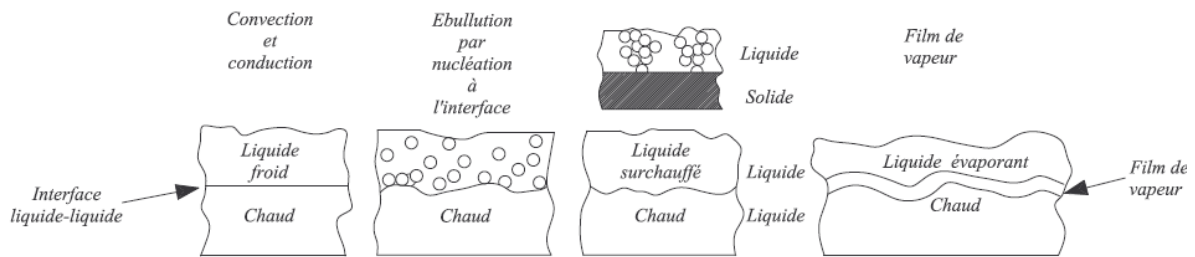
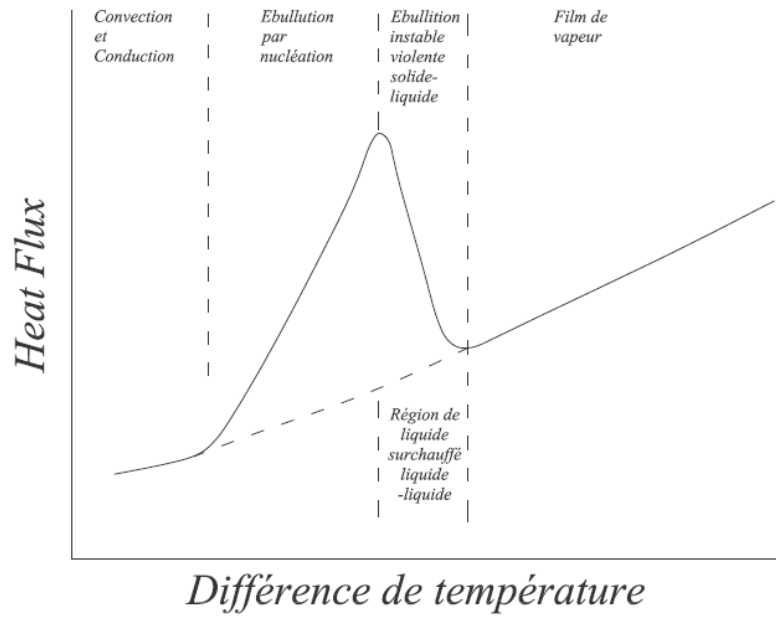


Fig.1.50. Mécanisme de transfert de chaleur et formation des bulles de vapeur [10].

Le phénomène, visible sur la Figure 1.51, est décrit en fonction de la pente de la variation du diamètre initial, qui correspond au taux d'évaporation global de la goutte. Le comportement est inversé avec de l'heptane (Figure.1.51 et 1.52).

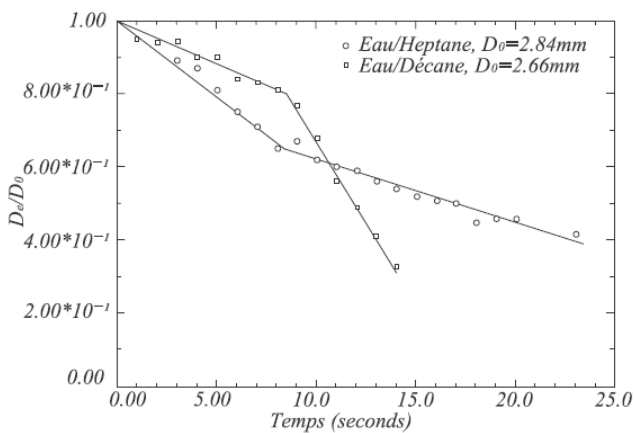


Fig.1.51. Variation du diamètre d'une goutte d'émulsion d'eau dans le décane et l'heptane à P_{atm} , $T_{surf} = 565 K$ [94].

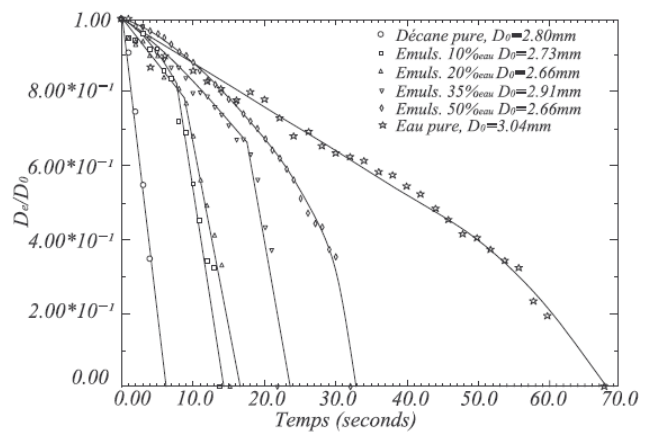


Fig.1.52. Variation du diamètre : émulsions d'eau dans l'heptane et d'eau dans le décane à la pression atmosphérique, $T_{surf} = 565 K$ [94].

Le phénomène a été analysé, sur la base de la *Distillation limit*, en considérant que le taux d'évaporation des deux composants est lié à la pression de vapeur saturante de chacun (ainsi dans notre cas d'émulsion d'eau dans l'huile, le flux de vapeur serait essentiellement constitué d'eau)

Résultats expérimentaux

Les systèmes expérimentaux proposés dans ce type d'expériences sont relativement simples. Ils sont composés d'une surface chauffante thermiquement contrôlée (thermocouple de régulation), d'un système de génération de gouttelette (seringue) et d'un dispositif de capture d'image. Un exemple de dispositif expérimental est proposé par Kadota et al. [8] (cf Figure 1.54).

Les images obtenues sont souvent de très haute qualité. Dans la Figure 1.55 on peut voir une goutte de 2 mm de diamètre dans la phase de séparation par coalescence (a) et à l'instant de micro-explosion (b).

La surface est traitée pour en réduire la rugosité. La température est contrôlée par des thermocouples placés au-dessous de la surface à une distance comprise entre 3 et 5 mm [8, 95]. Les gouttelettes générées ont un diamètre limité à 3mm afin de limiter la déformation des gouttelettes (de sphéroïde à ellipsoïde).

Dans un cadre général, les résultats obtenus avec cette technique sont qualitativement similaires aux résultats obtenus avec les autres expériences et l'analyse porte principalement sur le retard et le taux de micro-explosion (*waiting time* et *micro-explosion rate*).

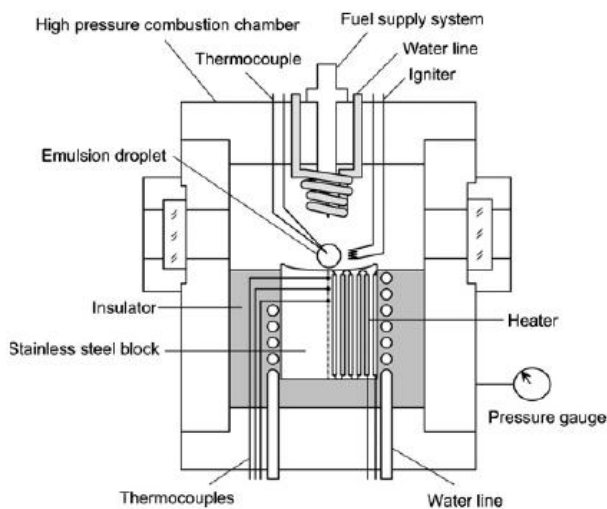


Fig.1.54. Dispositif expérimental [8].

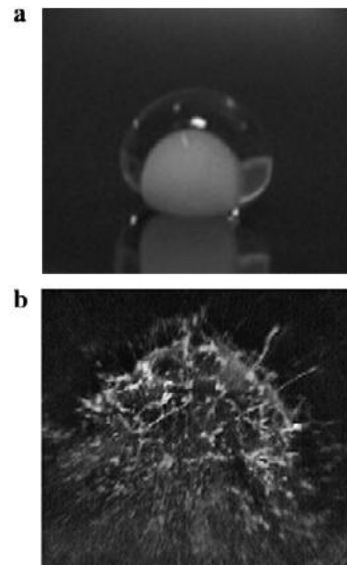


Fig.1.55. Images d'une goutte : a) séparation ; b) micro-explosion. [8]

L'influence de la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse est par contre peu étudiée. Kymoto et al. (1986) ont montré expérimentalement que la persistance d'une goutte d'émulsion d'eau dans le fioul lourd, pendant le processus d'évaporation, est d'autant plus longue que l'émulsion est fine (cf Figure 1.56). En outre, la variation des diamètres en fonction du temps met encore plus en évidence cet aspect, Figure 1.57 [95].

Ce résultat est d'importance cruciale car il ouvre un nouveau point de vue sur la micro-explosion et propose une approche phénoménologique qui est le cœur de ce travail.

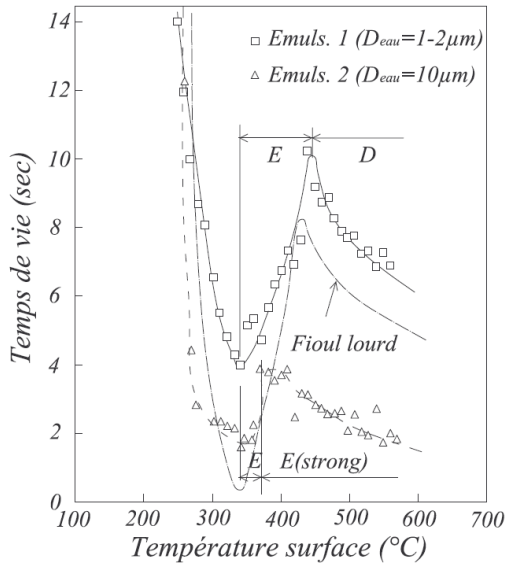


Fig.1.56. Vie caractéristique de deux émulsions iso-eau et différentes tailles de goutte d'eau dispersées ($2\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$) [95].

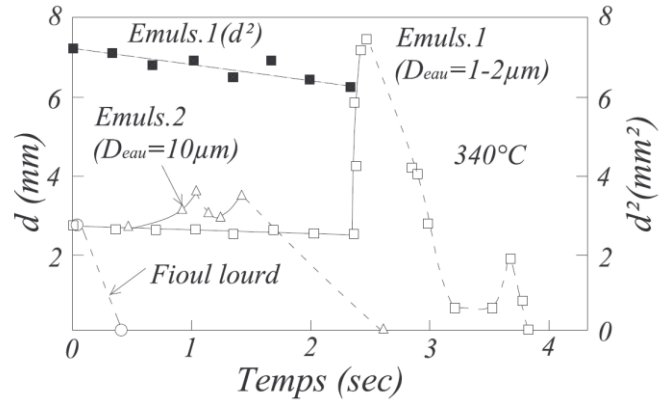


Fig.1.57. Variation du diamètre en fonction du temps pour deux émulsions iso-eau et différentes tailles de goutte d'eau dispersée ($2\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$), $T_{\text{plaque}} = 340^\circ\text{C}$ [95].

On peut résumer l'influence des différents paramètres sur le retard et le taux de micro-explosion comme suit:

Retard de micro – explosion ↓ {

- ↑ Point d'ébullition combustible
- ↑ où ↓ Volume d'eau
- ↑ Pression ambiante
- ↑ Temperature surface
- ↑ Taille des gouttes d'eau

Taux de micro – explosion ↓ {

- ↓ Point d'ébullition combustible
- ↓ Volume d'eau

Les flèches vers le bas indiquent une tendance à la baisse et vice versa. Dans certains cas (Volume d'eau), la tendance est conditionnée par la technique expérimentale.

1.4.5 Autres techniques utilisables

Outre les techniques mentionnées précédemment, on peut présenter deux moyens originaux d'isolement de gouttelettes ne nécessitant pas la mise en œuvre de transferts thermiques :

- Le premier est appelé système de lévitation à ultrason. Ce système, décrit pour la première fois par Bucks et Müller [96], permet de faire léviter un échantillon en générant des ondes acoustiques stationnaires et en "piégeant" l'échantillon (solide ou liquide). Un lévitateur acoustique, qui travaille avec des fréquences comprises entre 15 et 100 kHz et des longueurs d'onde comprises entre 2.2 et 0.34 cm, peut ainsi maintenir suspendue une goutte d'eau d'un diamètre maximal de 6.67 mm. Saha et al. [97] ont récemment utilisés la même technique pour valider un modèle d'évaporation d'une goutte de combustible (éthanol et ester méthylique de colza). Le grand avantage offert par la lévitation acoustique est de localiser précisément l'échantillon dans l'espace sans contact solide. Des images de cette technique sont présentées dans les Figures 1.58 et 1.59.
- La deuxième possibilité est offerte par un système appelé BDRB (*banded double ring electrodynamic balance*). Avec cette technique, une goutte de fluide d'un diamètre de 0.750 mm, injectée avec une seringue dotée d'une aiguille de 100μm de diamètre intérieur peut être maintenue en suspension dans un champ électrique après un temps de stabilisation d'environ 1 sec [98].

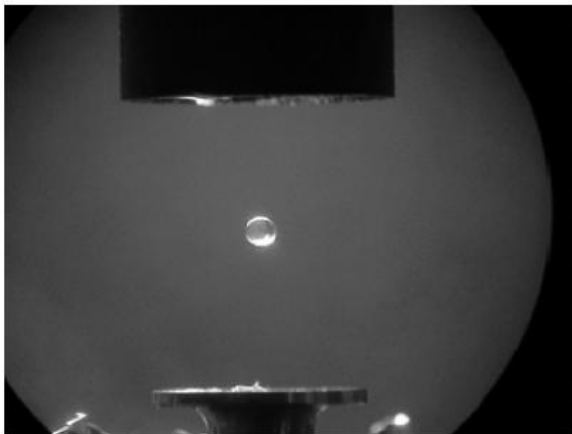


Fig.1.58. Goutte d'eau suspendue par lévitation acoustique ($vol=500nl$) [96].

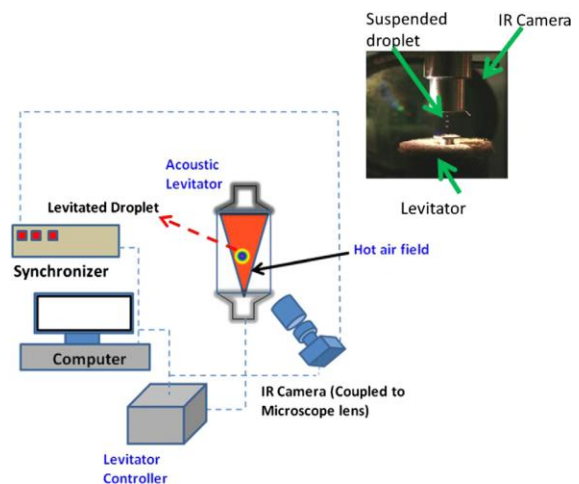


Fig.1.59. Dispositif expérimental pour l'étude de la combustion d'une goutte d'hydrocarbure par lévitation acoustique [97].

1.4.6 Aspects de la modélisation de la micro-explosion.

Différents modèles ont été proposés pour décrire la vaporisation violente d'une goutte de liquide. Par exemple, Shusser et Weihs [99] ont évalué le taux de croissance d'un noyau de vapeur (\dot{R}) en considérant le taux d'évaporation (J_v) le plus grand possible, limité seulement par l'échange massique à la surface du noyau :

$$\dot{R} = b_0 \left(\frac{2 J_v R}{3 \rho_h M} T_s \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.41)$$

Où b_0 est un paramètre empirique (0.97 pour l'eau), ρ_h est la densité du liquide hôte, M est la masse molaire de la vapeur, T_s est la température de saturation, et R la constante universelle des gaz parfaits.

Un autre modèle, proposé par Fu et al. (2002) [100], utilise un critère, valable pour les émulsions d'eau dans l'huile et d'huile dans l'eau, basé sur l'équation suivante :

$$\frac{4}{3} \pi (R_0^3 - R_1^3) (1 - \varphi) = \frac{4}{3} \pi ((r_1 + d)^3 - R_1^3). \quad (1.42)$$

Dans cette équation, R_0 est le rayon initial de l'émulsion, R_1 est le rayon de la membrane d'huile qui se forme après une première évaporation des gouttes d'eau dispersées dans la surface, φ est la fraction volumique d'eau contenue dans l'émulsion et d le diamètre des gouttes dispersées.

Ce type d'approche considère la formation d'une membrane huileuse autour de l'émulsion suite à la vaporisation des gouttes dispersées les plus extérieures. L'épaisseur de cette membrane aura, au moment de la micro-explosion, la même dimension que les gouttes dispersées (d) Figure 1.60.

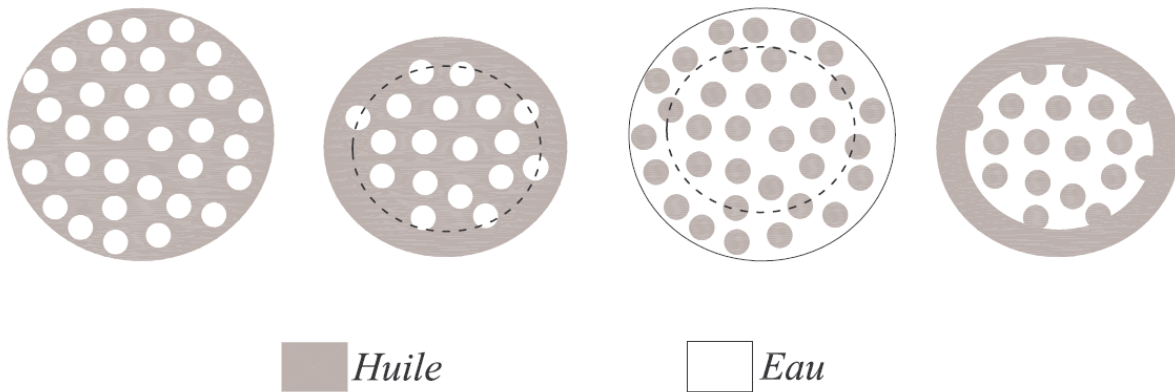


Fig.1.60. Membrane d'huile d'épaisseur d ($R_0 =$ diamètre initial de la goutte, $R_1 = R_0 - d$) pour une émulsion d'eau dans l'huile (droite) et d'huile dans l'eau (gauche) [100].

En considérant la théorie de la nucléation homogène, la force de la micro-explosion (K_{m-e}) est définie par l'intégrale :

$$K_{m-e} = \int_0^{R_1} (4\pi r^2 J \varphi) M dr = \frac{4}{3} \pi ((r_1 + d)^3 - R_1^3) \varphi \rho 4\pi r_1^2 J \quad (1.43)$$

Dans cette équation, un modèle quasi-Frozen a été utilisé pour définir le travail d'expansion effectif généré par la nucléation qui agit sur la totalité d'huile. Le taux de nucléation étant maximal sur l'interface intérieure de la membrane, K est défini en fonction de la nucléation agissant sur l'interface.

Les résultats nous proposent K_{m-e} comme une mesure de l'efficacité de l'explosion en fonction de la fraction volumique d'eau, de la taille des gouttes, du diamètre initial, de la pression extérieure et de la température ambiante. Comme on peut le voir sur les Figures 1.61 et 1.62, il y a des valeurs optimales en relation avec la fraction volumique (φ) et au diamètre (d) qui correspondent au maximum de (K_{m-e}).

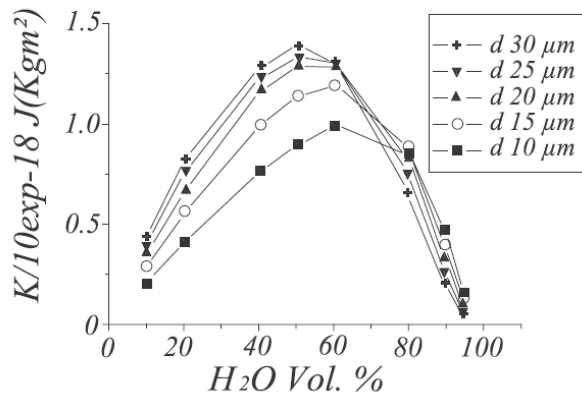


Fig.1.61. Variation de K en fonction de la fraction volumique d'eau [100].

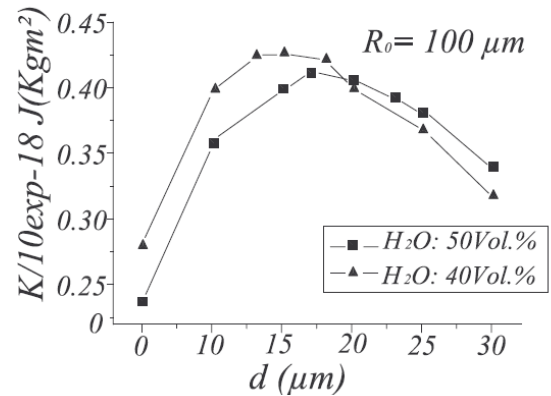


Fig.1.62. Variation de K en fonction du diamètre (d) des gouttes dispersées [100].

1.5 Conclusion

Comme il a été montré dans ce premier Chapitre, la littérature révèle une bonne connaissance du phénomène de la micro-explosion. Ainsi plusieurs auteurs ont proposé une mesure quantitative du retard de micro-explosion d'une gouttelette d'émulsion d'eau dans l'huile dans diverses conditions, telles qu'en microgravité ou sur une surface chaude.

Néanmoins, peu d'informations sont disponibles sur le rôle joué par certaines caractéristiques de l'émulsion, comme la distribution de la taille de la phase dispersée, sur l'efficacité de la fragmentation.

Ainsi, un seul travail a été trouvé dans la littérature sur l'influence de la taille des gouttelettes d'eau dispersées sur le phénomène de vaporisation violente d'une émulsion à deux composants. Les résultats montrent une relation de caractère qualitatif focalisée surtout sur la durée de vie des gouttelettes mères [95]. Il s'agit donc d'un paramètre crucial qu'il convient d'étudier de façon approfondie.

Chapitre 2 :

Etude expérimentale de l'atomisation d'une émulsion d'eau dans l'huile

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, une étude expérimentale est effectuée afin d'étudier la relation entre la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans une émulsion d'eau dans l'huile et le comportement de l'huile fragmentée après la micro-explosion.

L'objectif est de définir les caractéristiques d'une émulsion, en termes de taille des gouttes d'eau dispersées, pour obtenir un effet d'atomisation efficace des gouttelettes d'huile. En fait, lors de la combustion d'un combustible liquide, plus l'atomisation est fine et plus le processus d'évaporation des gouttes résultantes est complet.

L'étude expérimentale a été effectuée selon les critères suivants:

- 1) Réalisation et caractérisation des émulsions
- 2) Création et mise au point du système expérimental
- 3) Essais expérimentaux et analyse des résultats

2.2 Réalisation des émulsions W/O

2.2.1 Etude de la région de stabilité des émulsions

Les émulsions ont été faites en utilisant les éléments suivants:

- Huile de tournesol
- Eau distillée (non dégazée)
- Surfactant (Span 83)

les caractéristiques des produits sélectionnés sont présentées ci-dessous:

L'huile de tournesol

L'huile de tournesol est une huile qui conserve longtemps ses caractéristiques physiques et chimiques et est considérée stable après de longues périodes de stockage. Par rapport aux huiles d'origine animale et à certaines huiles végétales elle présente une viscosité relativement faible à basse température (Figure 2.1).

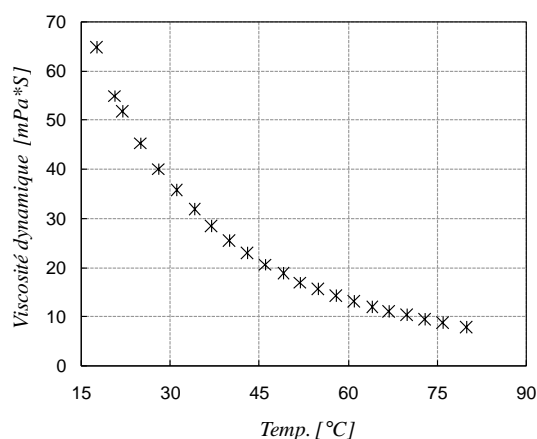


Fig.2.1. Viscosité dynamique de l'huile de tournesol. Données expérimentales obtenues par vibro-viscosimètre AND SV-10.

A la température ambiante, l'huile de tournesol apparaît liquide à l'œil nu, mais il semble que son WAX point (point de cire) soit compris entre 19 et 21 ° C. On constate que les émulsions réalisées au dessous de ces températures sont caractérisées par une forte instabilité. Nous supposons que les cristaux d'huile empêchent le tensio-actif de se dissoudre correctement dans la matrice huileuse, et que ces structures cristallines, en accélérant le processus de crémage et de sédimentation, favorisent les effets de séparation entre les composants principaux (eau et huile). L'huile de tournesol destinée à l'alimentation humaine a une composition légèrement variable. La composition en acides gras est indiquée dans le tableau 2.1.

<i>Huile de tournesol</i>			
<i>Composant</i>	<i>Acide gras</i>	<i>Masse [%]</i>	<i>Temp. de fusion [°C]</i>
<i>Acide palmitique</i>	<i>Acides gras saturés</i>	<i>4 - 9</i>	<i>62</i>
<i>Acide stéarique</i>	<i>Acides gras saturés</i>	<i>1 - 7</i>	<i>68,8</i>
<i>Acide oléique</i>	<i>Acides gras monosaturés</i>	<i>14 - 40</i>	<i>16</i>
<i>Acide linoléique</i>	<i>Acides gras polysaturés</i>	<i>48 - 70</i>	<i>-5</i>

Tab.1.2 Composants de l'huile tournesol [14].

L'eau

L'eau utilisée a été distillée, mais non dégazée. On peut raisonnablement supposer qu'une suppression partielle des gaz dissolus est effectuée lors de la distillation.

Le surfactant

Le surfactant utilisé est le *Sorbitan Sesquioléate (Span 83)*. Cet agent tensioactif a été sélectionné en fonction de sa valeur de HLB et sur l'expérience déjà acquise dans le département DSEE de l'École des Mines de Nantes et dans le laboratoire LTN de l'École Polytechnique de Nantes. Les caractéristiques les plus importantes sont indiquées dans le tableau 2.2.

<i>Sorbitan Sesquioleate</i>		
<i>Composition</i>		<i>D'autres caractéristiques</i>
<i>Acide oléique</i>	~70%	<i>HLB</i> 3,7
<i>Acide palmitique</i>	-	<i>Flash point</i> 113°C
<i>Acide stéarique</i>	-	<i>Densité (20°C)</i> 0,989 g/ml
<i>Acide linoléique</i>	-	<i>Tens. De Vapeur (20°C)</i> 5,58 kPa

Tab.2.2 Caractéristiques de l'agent tensioactif (données fabricant).

Une telle valeur d'HLB rend ce tensio-actif approprié dans le cas d'émulsions d'eau dans l'huile (voir Chapitre 1). En fait, le fort caractère hydrophobe et lipophile offre la possibilité de réaliser des émulsions de petite taille avec un apport modéré d'énergie mécanique.

Procédure de réalisation des émulsions et étude de la stabilité

La procédure pour la réalisation de l'émulsion est fixe pour garantir la reproductibilité des échantillons et prévoit le protocole opérationnel suivant:

Le surfactant est versé dans le récipient dans les quantités souhaitées. L'huile est ensuite ajoutée et les deux produits sont mélangés entre eux par un mélangeur magnétique à la vitesse minimale (50tr/min) de rotation pendant une période d'environ deux minutes. À ce stade, la vitesse du mélangeur est augmentée à 400 tr/min et l'eau est ajoutée goutte à goutte par une seringue. La phase de mélange des émulsions a une durée de 60 minutes (pour une émulsion).

Pour évaluer la stabilité des émulsions produites, tous les échantillons ont été gardés sous observation jusqu'au moment de la séparation entre l'huile et l'eau (les processus de séparation sont décrits au paragraphe 1.2) (Figure 2.2).

Les tests de stabilité ont été faites dans deux différentes conditions thermiques : une première à la température ambiante ($15.4 < T [^{\circ}C] < 23.1$) et une seconde à une température constante de 40 ° C dans une étuve.



Fig.2.2. Emulsions avec 30% d'eau : différents degrés de séparation entre l'huile et l'eau.

Sur la base des résultats obtenus ont été tracés les deux diagrammes de stabilité montrés dans la Figure 2.3.

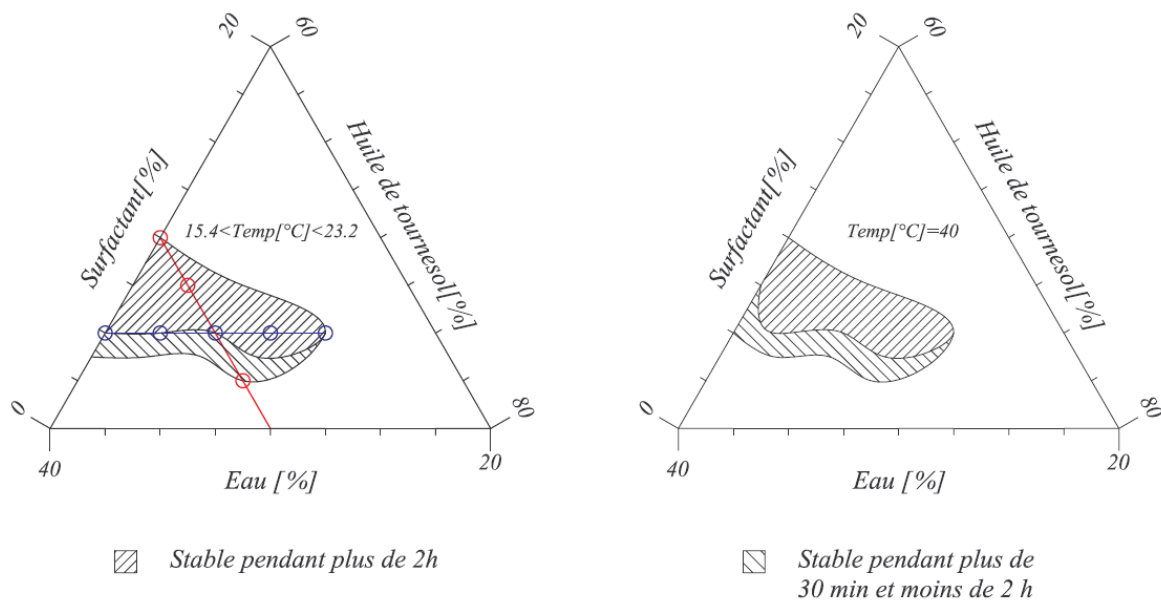


Fig.2.3. Diagrammes partielle de stabilité des émulsions d'eau dans l'huile de tournesol, en utilisant le surfactant Span83. La ligne rouge représente le groupe des émulsions sélectionnées avec un teneur en eau constante ($30\%_{\text{masse}}$) et la ligne bleue à teneur en tensioactif constante ($5\%_{\text{masse}}$).

À ce stade, deux séries d'émulsions ont été choisies:

- Iso-eau ($30\%_{\text{masse}}$ d'eau)
- Iso-surfactant ($5\%_{\text{masse}}$ de surfactant).

Procédure de caractérisation des émulsions.

Chaque émulsion a été classée en fonction de la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse.

Cette caractéristique a été estimée à l'aide d'un microscope couplé à une caméra numérique et un logiciel commercial de traitement d'image (Figure 2.4).

Pour classer la taille des gouttelettes d'eau mesurées le *Diamètre Moyen de Sauter* (D_{32}) a été utilisé [102]:

$$D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i D_i^3}{\sum_{i=1}^k N_i D_i^2} \quad (1.2)$$

Il est défini comme le diamètre d'une sphère qui a le même rapport volume/surface que les gouttelettes étudiées. Grâce à cette mesure moyennée, déjà largement utilisée dans le domaine des sprays pour évaluer les caractéristiques de l'atomisation des gouttelettes, la taille du diamètre moyen de l'échantillon est disponible même si la population considérée est affectée par une certaine poly-dispersion.

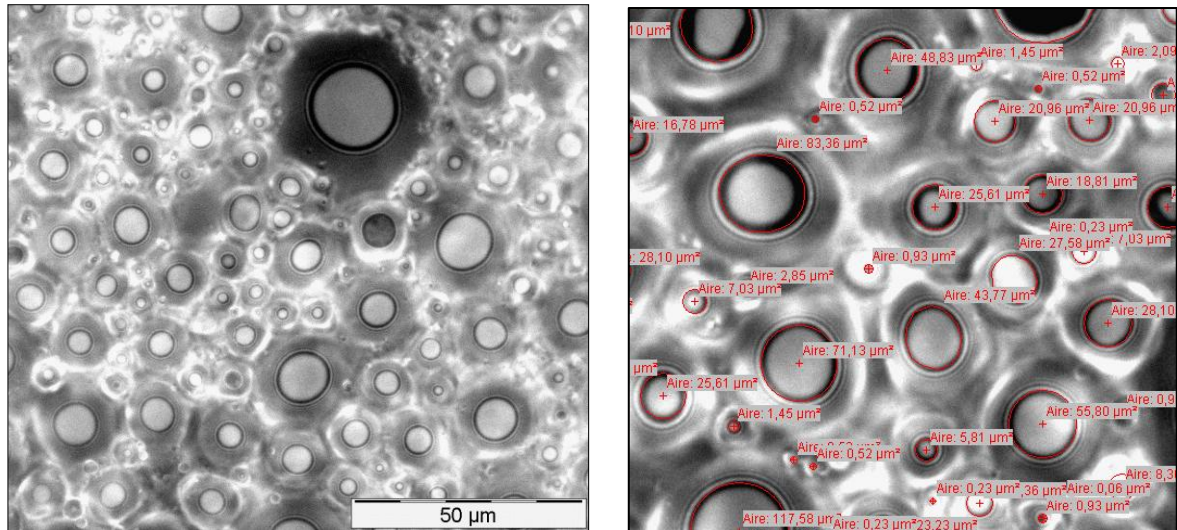


Fig.2.4. Images microscopique d'une émulsion (70%*Oil*, 5%*Surfactant*, $D_{32H_2O}=3,58\mu\text{m}$).

Le nombre de gouttelettes d'eau évaluées n'est pas fixé pour chaque échantillon et varie entre 50 et 291 en fonction de la taille et de la polydispersion. Les caractéristiques des échantillons d'émulsion testées sont rapportées dans le Tableau 2.3.

<i>Composant</i>	<i>Quantité en masse [%]</i>								
<i>Huile</i>	67,5	60	62,5	70	65	67,5	62,5	60	
<i>Surfactant</i>	2,5	5	5	5	5	5	7,5	10	
<i>Eau</i>	30	35	32,5	25	30	27,5	30	30	
$D_{32H_2O}[\mu\text{m}]$	17,39	12,85	7,22	7,17	4,7	4,16	3,83	2,56	

Tab.2.3 Caractéristiques des émulsions : composants et taille (D_{32}) des gouttes d'eau dispersés.

Le degré de poly-dispersion est défini par un coefficient (M_D) dont les bornes sont:

- 1, cas limite où toutes les gouttes dispersées ont la même taille
- 0, cas limite où toutes les gouttes sont de tailles différentes

Ce coefficient, que l'on peut appeler coefficient de mono-dispersion, est défini comme le rapport entre le diamètre moyen et le diamètre de Sauter d'une population représentative de gouttelettes d'eau dispersées:

$$0 < M_D = \frac{D_{med}}{D_{32}} < 1 \quad (2.2)$$

Sur la Figure 2.5, on peut voir la variation du coefficient M_D en fonction du diamètre moyen. A une réduction du diamètre moyen (c'est à dire dans le cas d'une émulsion de plus en plus finement dispersée) la mono-dispersion tend vers 1. Dans le cas de diamètres moyens croissants, le coefficient tend asymptotiquement vers zéro. Nous pouvons donc dire que les émulsions finement dispersées sont les plus homogènes.

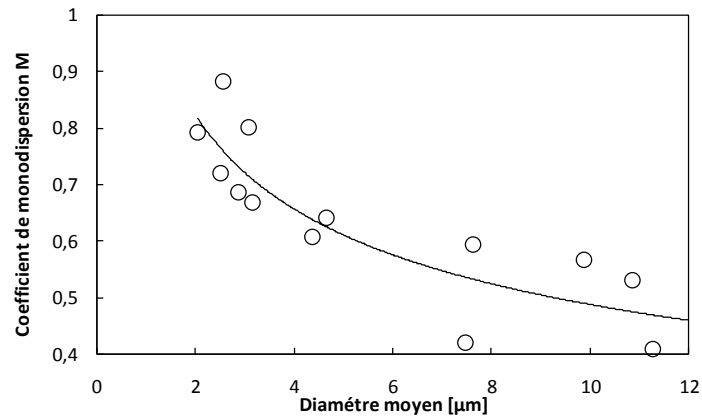


Fig.2.5. Variation du coefficient (M_D) en fonction du diamètre moyen des pour émulsions et ligne de tendance.

2.3 Dispositif expérimental

Le système expérimental est constitué de deux parties principales:

- Plaque chauffante
- Système d'acquisition d'images

Plaque chauffante

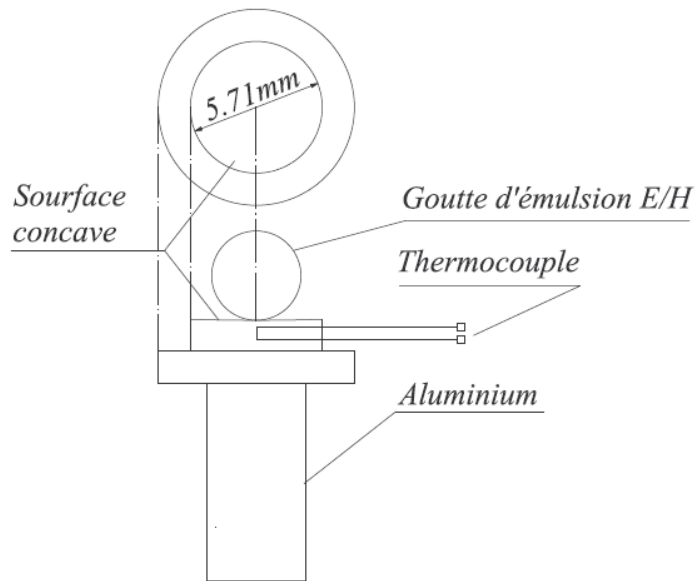
La plaque chauffante est une surface en d'aluminium qui a la fonction de support pour les gouttes d'émulsion qui seront testées au cours des expériences. De cette façon, la goutte restera suspendue au-dessus de la surface chaude en raison de l'effet Leidenfrost. En fait, comme déjà mentionné dans la section 1.4, l'évaporation de nature préférentielle d'un des deux fluides qui composent l'émulsion, génère une couche de vapeur qui a le double effet de réduire le flux de chaleur vers la goutte et de lui éviter tout contact avec une surface solide.

Les effets de tension superficielle ont tendance à minimiser la surface d'interface entre la goutte et l'atmosphère en donnant à la goutte une forme sphéroïdale.

Le diamètre de la section d'essai de la plaque chauffante est de 5.71 mm , offrant un bon compromis entre des contraintes de réalisation acceptables (usinage précis) et une inertie thermique limitée et donc une régulation thermique plus fine. Les Figures 2.6 et 2.7 montrent la plaque chauffante dans une description schématique et dans des photos.

La surface de la plaque a été conçue avec une certaine concavité. Cette géométrie permet de stabiliser la goutte d'émulsion dans la zone la plus profonde par l'influence de la gravité.

La plaque est chauffée par un système résistif contrôlé. La température de la surface d'essai est maintenue constante, avec une variation maximale de $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. La température de surface est évaluée par un thermocouple de type *K* (*Chromel-Alumel*) avec une sensibilité de $40\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, placé au centre de la plaque à une distance de $0,25\text{ mm}$ sous la surface.



Plaque chauffante

Fig.2.6. Plaque chauffante: vue de côté et de haut

Comme l'effet Leidenfrost pour un fluide à deux composants est lié à la quantité du liquide à basse température d'évaporation contenu (l'eau dans notre cas), il a été constaté que, pour une émulsion avec une masse d'eau comprise entre 25 et 35%, la température ne doit pas être inférieure à $363\text{ }^{\circ}\text{C}$ (636 K). Pendant les essais, la température a été fixée à cette valeur.

Le but de ce dispositif est d'isoler les gouttelettes sur la surface chaude afin de limiter la nucléation hétérogène des gouttelettes d'eau dispersées à l'intérieur de l'émulsion, et donc favoriser à priori l'apparition d'un état métastable tout en se rapprochant de conditions opératoires réalistes.



Fig. 2.7. Plaque insérée dans le système de chauffage résistif : vue de côté et de haut.

Systeme d'acquisition d'images

Le système est doté d'une caméra photographique à haute fréquence High-Speed-Star 6 (LaVision). L'appareil, équipé de capteurs de type CMOS, a une fréquence d'acquisition de 5400 Hz (images/s) dans les conditions de résolution maximale (1024 x 1024 pixel). Lorsqu'on augmente en fréquence, la résolution diminue à 64 x 16 pixels à 650 kHz.

Les essais sont effectués à 10 kHz ce qui correspond à une résolution de 768 x 768 pixels.

Les images sont agrandies à travers un objectif de 60mm, placé à 50 cm de la section expérimentale (Figure 2.8).

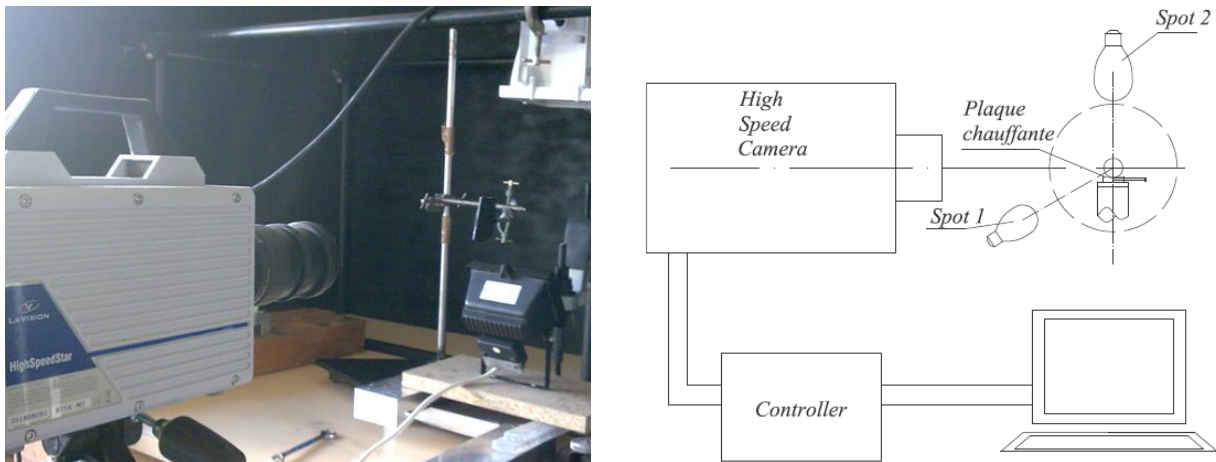


Fig. 2.8. Description du dispositif expérimental.

La forte demande de lumière diffusée est fournie par un système de spots halogènes avec une puissance totale de 650W.

2.4 Résultats

Lorsque la gouttelette est placée sur la surface chaude par une seringue, indépendamment de sa taille, elle conserve une forme sphéroïdale grâce à l'effet Leidenfrost. Le processus de séparation des phases à l'intérieur de la gouttelette commence alors [8,80] et l'eau, lors de la séparation, tend à se rassembler dans la partie inférieure de la goutte en raison de sa densité.

Lorsque l'état d'équilibre métastable est dépassé, l'explosion se produit et la vapeur d'eau se détend vers l'extérieur. Cet effet, qui commence dans une zone comprise entre "l'équateur" et le "pôle sud" (la partie basse, proche de la plaque) de la goutte, résulte en une fragmentation de la coquille d'huile.

À ce stade, l'huile, en raison de sa tension de surface, commence à atteindre l'état de surface minimale. Il en résulte une multitude de petits fragments d'huile de forme sphérique qui sont appelées *gouttelettes filles*. La Figure 2.9 montre la séquence d'une micro-explosion.

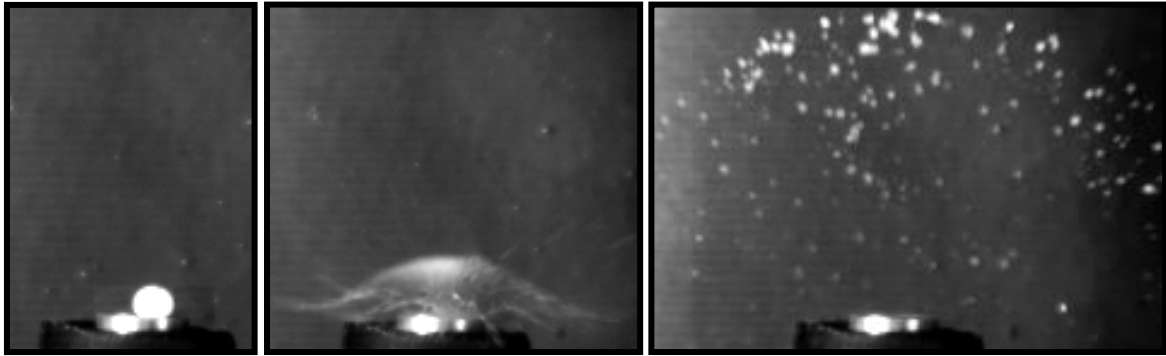


Fig. 2.9. Séquence d'une micro-explosion.

Bien que la séquence décrite ci-dessus ait lieu au cours de chaque expérience, nous avons constaté des différences d'ordre qualitatives et quantitatives entre les échantillons provenant des émulsions caractérisées par différente taille des gouttelettes d'eau dispersées.

Dans les séquences montrées dans la Figure 2.10, nous pouvons observer le comportement de deux émulsions iso-eau (30%_{masse}) avec une taille des gouttelettes d'eau dispersées différente. Le temps t_0 correspond à la dernière image avant la micro-explosion (c'est-à-dire, avant que le changement de la forme de la goutte d'émulsion n'ai été détecté).

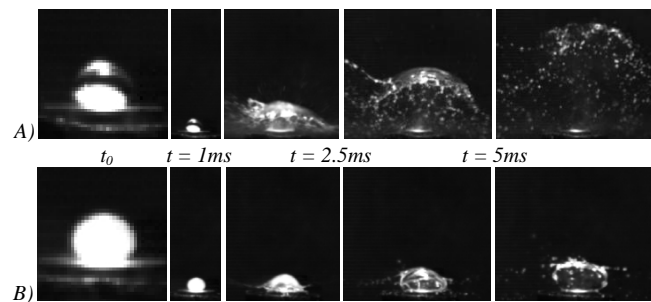


Fig.2.10. Séquences de deux émulsions iso-eau: A) 65%_{Huile}, 5%_{Surfactant}, $D_{32H_2O}=4.7\mu\text{m}$; B) 67.5%_{Huile}, 2.5%_{Surfactant}, $D_{32H_2O} =17.4\mu\text{m}$.

Les premiers tests ont été effectués pour évaluer le comportement des émulsions iso-eau, Figure 2.11. Le diamètre de Sauter (D_{32H_2O}) des gouttelettes d'eau dispersées est indiqué dans le tableau 2.3.

Les gouttelettes d'émulsion sont placées sur la surface chaude de la plaque grâce à une seringue dont l'aiguille a un diamètre de $0,4\text{ mm}$. Avec ce type d'aiguille il est possible de générer une goutte relativement petite (le diamètre des gouttes et conservés dans une fourchette comprise entre $2,28$ et $3,05\text{ mm}$) sans accélérer les phénomènes de séparation entre l'huile et l'eau qui sont évidentes dans le cas d'aiguille de petits diamètres.

Comme on peut le voir à partir des séquences de la Figure 2.11, les images, présentées à des intervalles de $2,5$ et 5 ms , montrent que l'efficacité des micro-explosions change selon l'émulsion. On entend par efficacité le degré de fragmentation de la coquille d'huile qui abrite la phase d'eau dispersée. Les différences entre les échantillons sont identifiables par le nombre, la taille et la vitesse des gouttelettes d'huile produites après l'explosion.

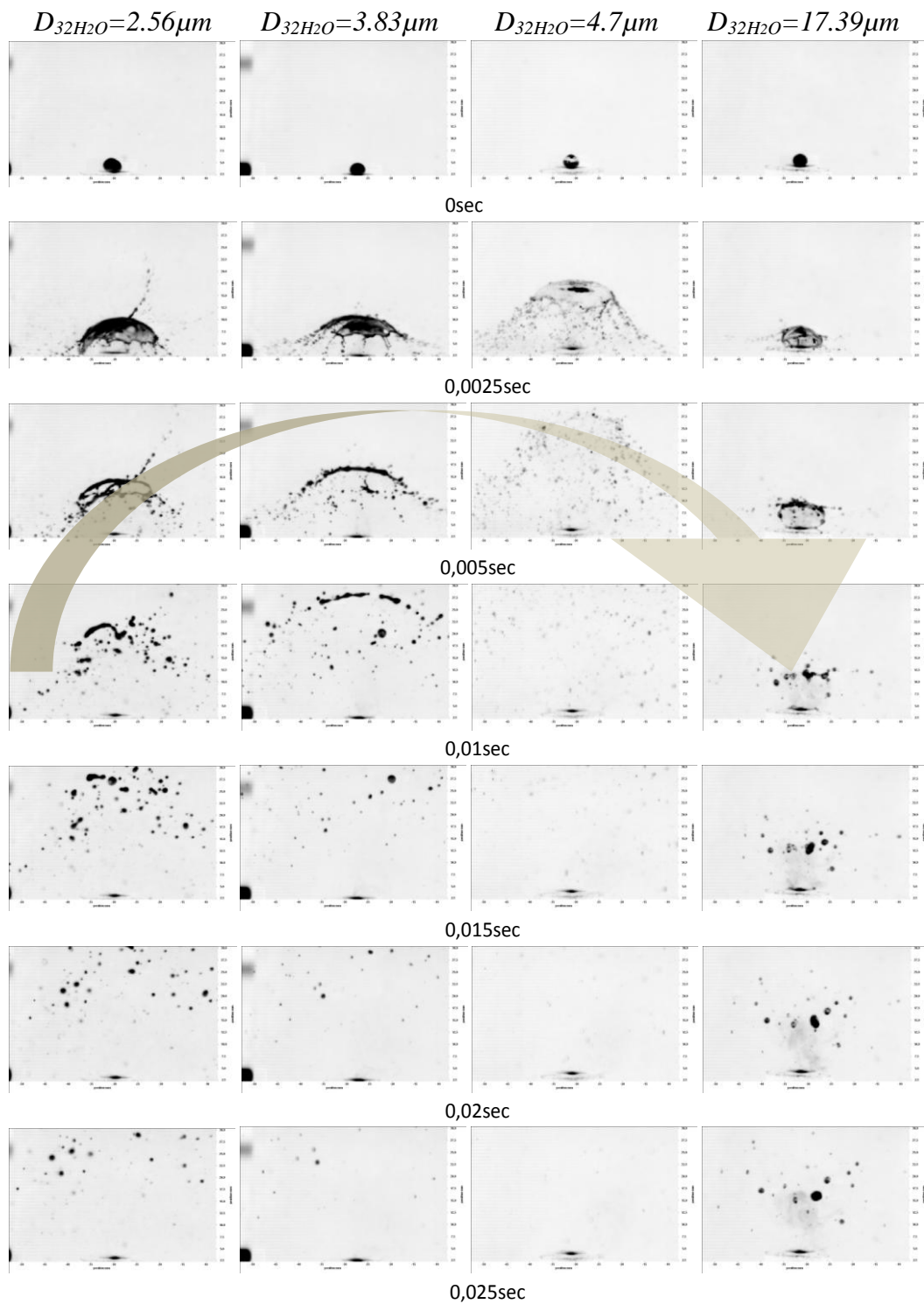


Fig.2.11. Séquence en positif des émulsions iso-eau: D_{32H_2O} augmentant de gauche à droite.

La flèche montre une nette tendance avec condition optimale de la fragmentation dans le cas de $D_{32H_2O}=4,7\mu m$.

Une tendance similaire à celle remarquée pour les émulsions iso-eau a été trouvée dans le cas des émulsions iso-surfactant (Figure 2.12). Dans ce dernier cas, la tendance est moins prononcée par rapport aux échantillons iso-eau. La raison est que la variation du diamètre de Sauter (D_{32H_2O}) est plus faible dans le cas des émulsions à surfactant constant

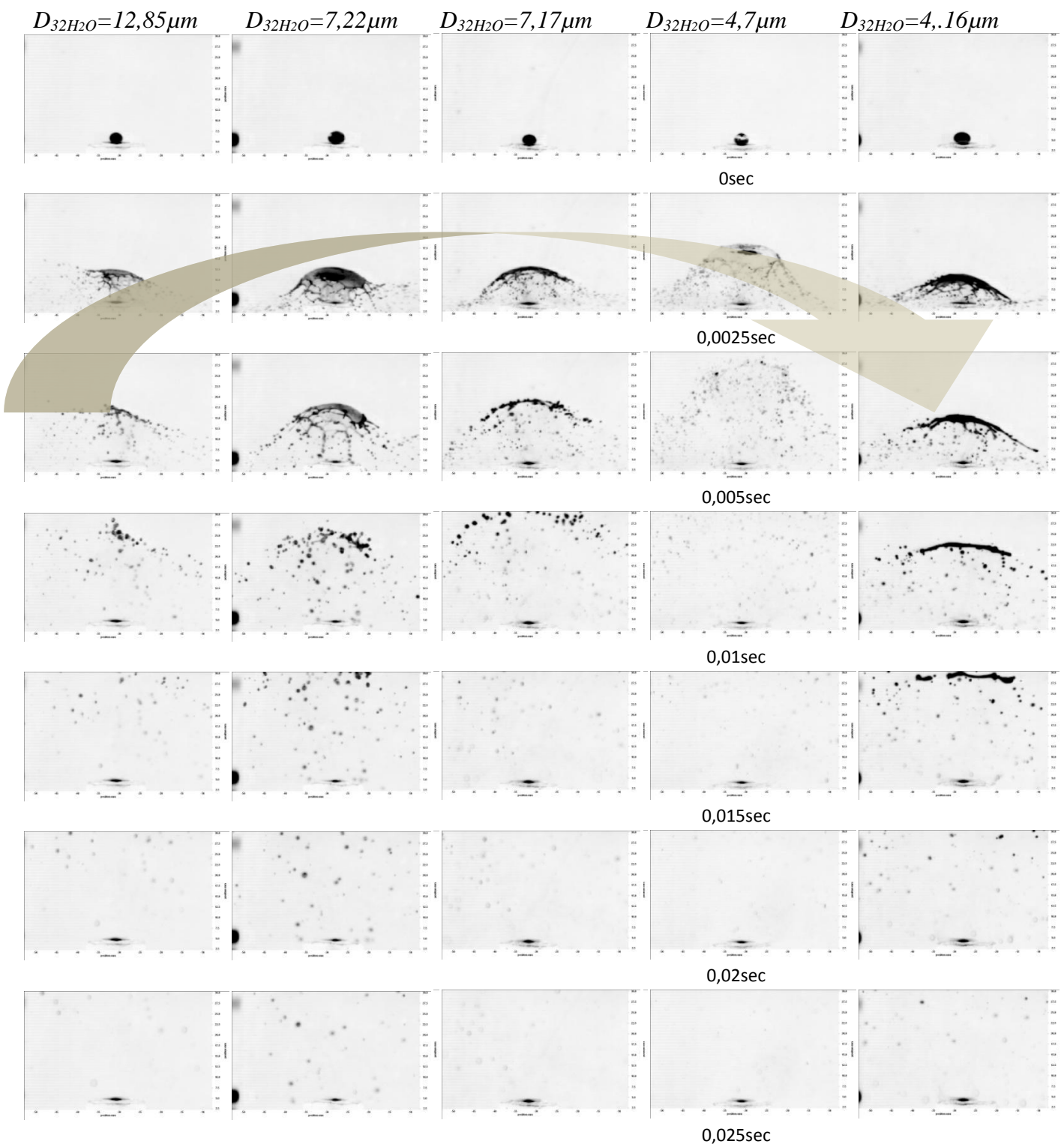


Fig.2.12. Séquence pour émulsions iso-surfactant : D_{32H_2O} augmentant de gauche à droite.

En tout cas, il semble que la condition de fragmentation la plus efficace coïncide avec celle observée dans la Figure 2.11. À ce stade, il serait utile d'avoir un regard d'ensemble pour évaluer si les tendances observées suivent la même tendance dans les deux groupes d'émulsions. La Figure 2.13 montre tous les émulsions testées (iso-eau et iso-surfactant) dans l'ordre croissant du D_{32H_2O} .

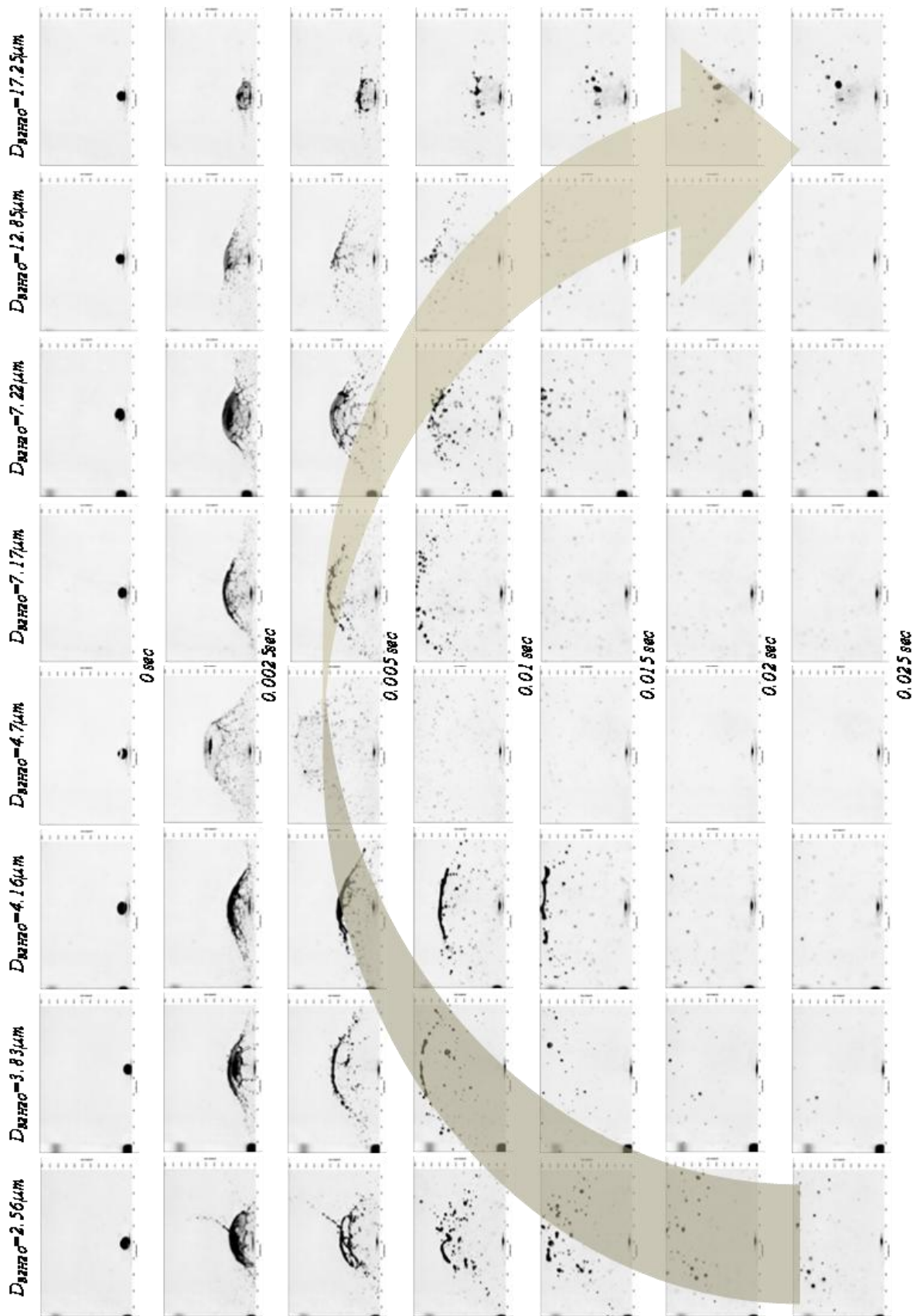


Fig. 2.13. Séquence des deux séries d'émulsions testées : iso-eau et iso-surfactant.

Pour entreprendre une étude quantitative des différences observées entre les émulsions testées il est nécessaire de soumettre toutes les séquences enregistrées à un même processus de traitement d'images.

2.4.1 Acquisition des images et traitement de données

Les séquences enregistrées sont analysées image par image en utilisant une technique de morphologie mathématique [103].

Les gouttelettes sont automatiquement détectées par une procédure de segmentation qui consiste en trois étapes consécutives: A) Filtrage, B) Binarisation, C) Séparation et identification des gouttelettes.

Les images brutes enregistrées avec un niveau de gris à 8-bits (256 niveaux de gris) ont été filtrées afin de réduire autant que possible le bruit de fond. Pour faire cela nous avons supprimé toutes les hautes fréquences de la transformée de Fourier de l'image.

L'étape de binarisation consiste à transformer les images filtrées en niveaux de gris en image binaire (noir et blanc). La transformation a été réalisée en appliquant la fonction "*Tophat*". Dans cette étape un seuil arbitraire de niveau de gris qui maintient le signal sans introduire de bruit a été choisi.

A ce stade, la phase liquide peut être distinguée de la phase gazeuse et l'arrière-plan. Toutes les gouttes font partie du même ensemble et beaucoup d'entre elles se chevauchent dans le plan d'observation. Pour identifier chaque gouttelette, nous avons utilisé une fonction morphologique appelée "*Watershed*" qui permet de séparer les gouttelettes se chevauchent en définissant les frontières entre les groupes.

Avec l'aide de la structure à mosaïque et de l'image binaire obtenue, chaque gouttelette est étiquetée avec la fonction "*Labelling*", et caractérisée en terme de taille et de forme.

Enfin, les positions sur le plan vertical des gouttelettes sont calculées en utilisant le "*Barycentre Graphique*" de chaque gouttelette étiquetée. En superposant toutes les barycentres au fil du temps, il devient possible d'obtenir des trajectoires, calculer la vitesse des gouttelettes et de suivre "l'arbre de fragmentation" de la goutte d'émulsion d'origine.

Une description détaillée des étapes d'analyse d'image est donnée ci-dessous:

Considérons les quatre images originales, des émulsions iso-eau, correspondant au même moment de la séquence de micro-explosion (Figure 2.14).

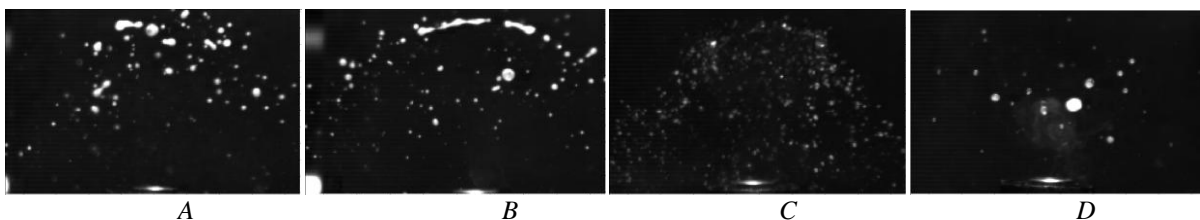


Fig. 2.14. Images de la fragmentation des émulsions iso-eau (30%_{masse}) en même temps. A) $D_{32H_2O}=2.56\mu\text{m}$; B) $D_{32H_2O}=3.83\mu\text{m}$; C) $D_{32H_2O}=4.7\mu\text{m}$; D) $D_{32H_2O}=17.39\mu\text{m}$.

Filtrage

Ce processus est fondé sur l'idée que n'importe quelle image $z=f(x,y)$, avec z le niveau de gris défini dans un espace réel peut être mathématiquement représenté comme la somme d'une série d'images de type cosinus. Les images $f(x,y)$ définies par des pures cosinus sont des transformées de Fourier $F(u,v)$ extrêmement simple.

$$F(u, v) = \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{N-1} f(x, y) \exp \left(-i2\pi \left(\frac{ux}{N} + \frac{vy}{N} \right) \right) \quad (3.2)$$

Autrement de $f(x, y)$, la fonction F est imaginaire et définie par une partie réelle qui représente l'ampleur ($A = \sqrt{R(F)^2 + I(F)^2}$) et une partie imaginaire qui est la phase ($P = \arctang \left[\frac{I(F)}{R(F)} \right]$). L'ampleur nous donne l'information sur la mesure de la présence d'une certaine fréquence composent l'image et la phase nous dit où cette composante se trouve dans l'image. Il faut tenir en compte que les images F qui nous regardons, ne sont que les images de l'ampleur (où de la magnitude), Figure 2.15.

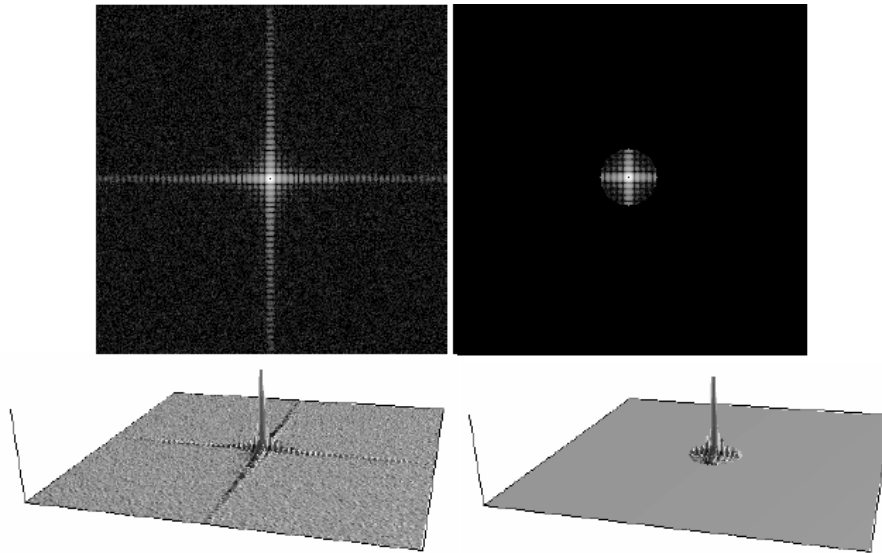


Fig. 2.15. De droite à gauche : Transformée de Fourier (en haut) d'une image relativement simple et sa représentation en trois dimensions (en bas) ; application d'un filtre passe-bas.

Avec cette approche, nous pouvons soustraire de l'image transformée (f) les fréquences les plus élevées qui sont à l'origine du bruit de fond. Cette procédure consiste à appliquer un filtre passe-bas (Figure 2.15).

La prochaine étape après l'application du filtre passe-bas est la transformée inverse de l'image pour retrouver la fonction dans le domaine réel.

Binarisation

La prochaine étape est la binarisation des images. Dans cette étape, les images filtrées en niveaux de gris, sont transformées en images en noir et blanc (Figure 2.16).

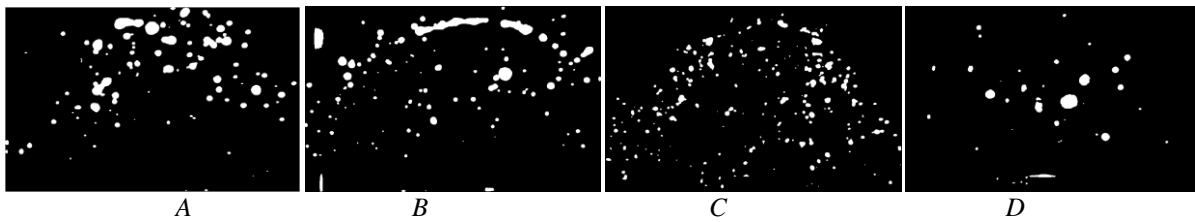


Fig. 2.16. Images en niveau de gris binarisées en noir et blanc.

Cette transformation est obtenue à partir de la fonction *tophat* (Chapeau haut-de-forme). Celle-ci isole les objets qui ne sont pas éliminés lors des transformations morphologiques de l'image (opérations d'ouverture) et permet d'augmenter le contraste. Pour les images, cette fonction est utilisée pour mettre en évidence et / ou identifier les petits détails.

Ce passage est essentiel car il faut choisir arbitrairement un seuil de gris qui définit le contour des particules. L'histogramme de niveaux de gris est l'instrument fondamental pour la détermination de seuil. L'histogramme est analysé pour identifier une valeur appropriée pour la séparation entre les objets et le fond, Figure 2.17.

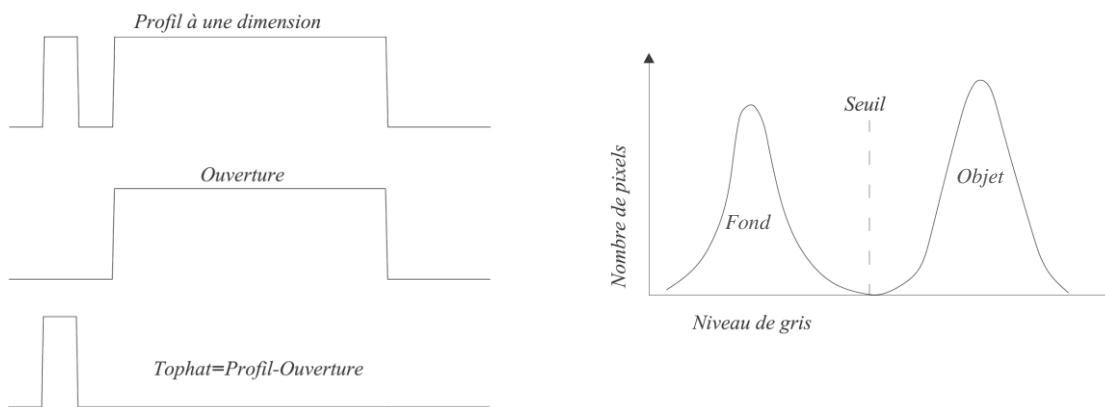


Fig. 2.17. Transformé *Tophat* et *Seuillage* [104].

La séquence des opérations peut être facilement comprise par les images de la Figure 2.18, représentant les étapes morphologiques jusqu'à la binarisation de l'image.

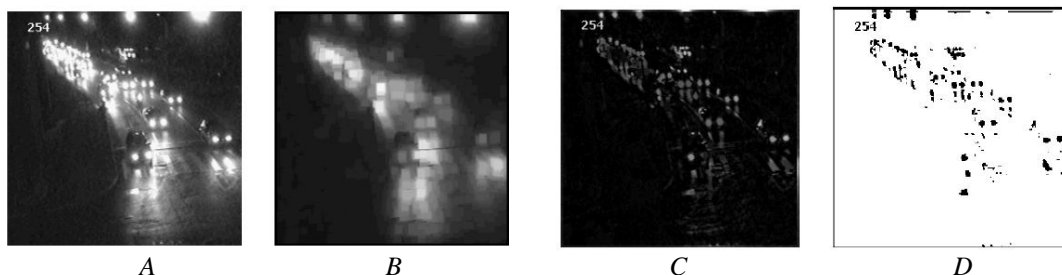


Fig. 2.18. De droite à gauche : A) Image originale ; B) Ouverture ; C) Tophat ; D) Binarisation [104].

A ce stade, la phase liquide peut être distinguée de la phase gazeuse et de l'arrière-plan (Figure 2.19).

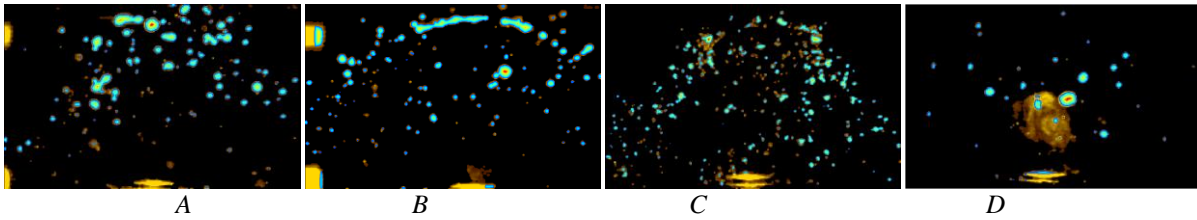


Fig. 2.19. Le bruit de fond et la présence de vapeur d'eau peuvent être observés : couleur qui tend vers le jaune-orangé.

Segmentation et identification

Pour identifier chaque gouttelette, nous avons utilisé une fonction "Watershed" (bassin), ce qui permet de séparer les gouttelettes se chevauchent en définissant les frontières entre les groupes de particules.

La fonction "Watershed" (ligne de partage des eaux, LPE) constitue l'approche morphologique de la segmentation d'une image en niveaux de gris. En fait, si on considère une image comme une surface topographique, où l'altitude correspond au niveau de gris, le principe de construction de la LPE par immersion est le suivant : en imaginant que tous les minima régionaux sont percés, on immerge progressivement le relief par une montée des eaux. A chaque fois que la hauteur de l'eau atteint l'altitude d'un minimum régional, un nouveau bassin versant est créé. Quand, pour la montée des eaux, deux bassins se rencontrent, leur fusion est empêchée par la formation d'une "digue". Ce barrage est le segment de la séparation des éléments, Figure 2.20.

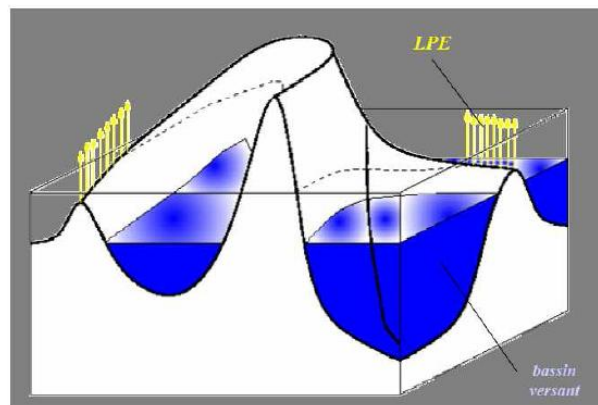


Fig. 2.20. Construction de la LPE par immersion.

Le résultat de l'application de la fonction de Watershed est présenté ci-après :

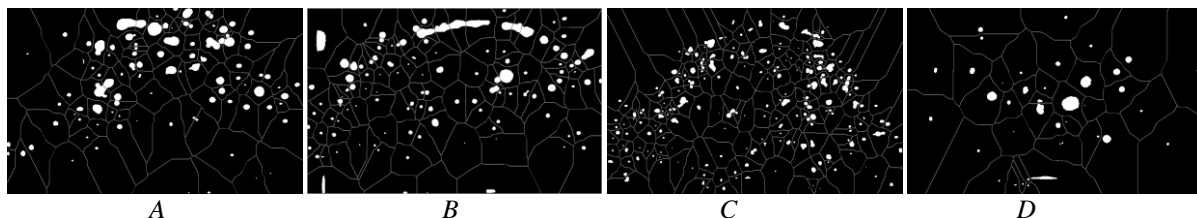


Fig. 2.21. Construction de la LPE par immersion.

À ce stade, les particules, déjà séparée par les lignes obtenues (Watershed), sont marqués par une technique appelée "Labelling". Avec cette technique on suppose que chaque particule limitée par un contour est identifiée sur la base d'une couleur de référence, Figure 2.22.

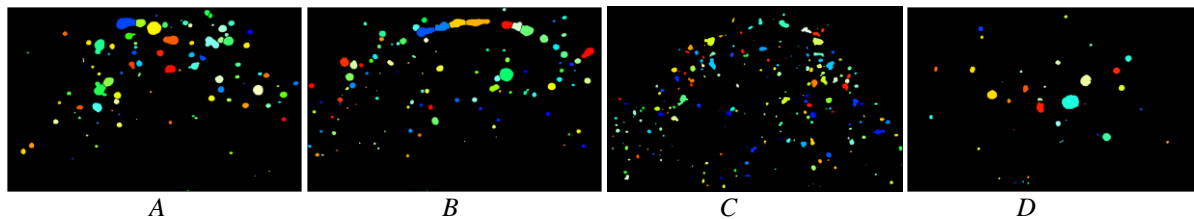


Fig. 2.22. Labelling par couleur.

Chaque élément est caractérisé en termes de forme et la taille en fonction des pixels contenus dans la région délimitée par les bords.

La dernière étape consiste à identifier chaque particule en fonction de son "barycentre graphique".

Si on considère l'image comme une surface topographique (comme dans le cas de la fonction Watershed), le barycentre graphique peut être compris comme le point résultant d'une érosion totale des bords de la particule, ou le niveau de gris le plus élevé de la particule (Figure 2.23).

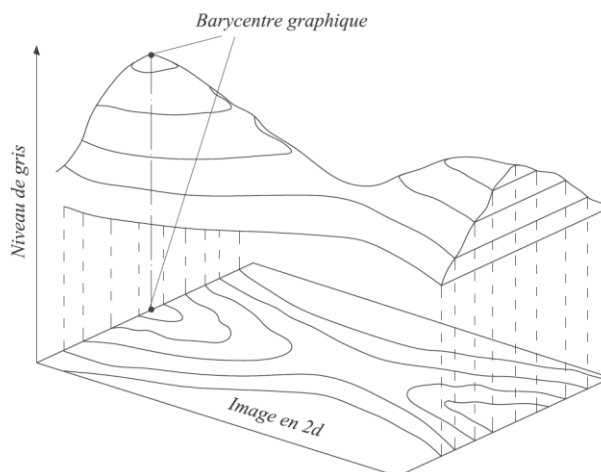


Fig. 2.23. Barycentre graphique.

De cette façon il est possible d'identifier une particule de forme non sphéroïdale (Figure 2.24).

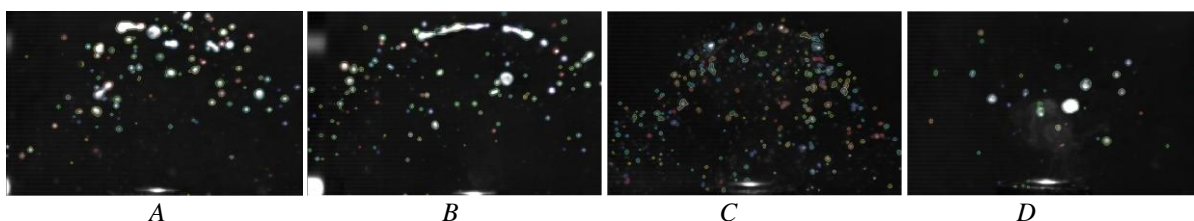


Fig. 2.24. Particules isolées avec les barycentres graphiques.

En superposant toutes les barycentres au fil du temps, il devient possible d'obtenir des trajectoires, calculer la vitesse des gouttelettes et de suivre l'arbre de fragmentation de la goutte d'émulsion d'origine, voir Figure 2.25.

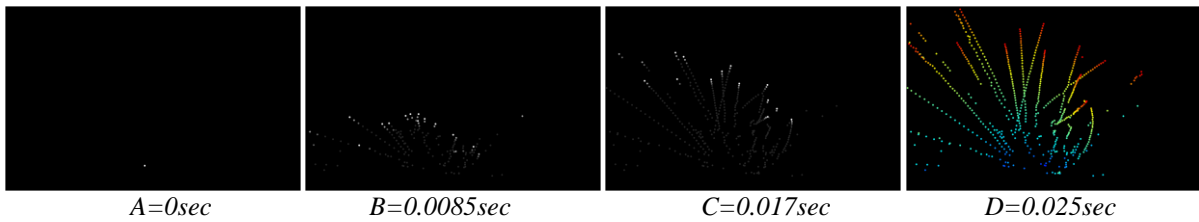


Fig. 2.25. Trajectoires du barycentre graphique des gouttes fragmentées après la micro-explosion : émulsion 30%_{eau}, 67.5%_{surfactant}, 2.5%_{huile}.

Finalement, il a été ajouté pour chaque photo analysée un masque pour dissimuler les éléments fixes non impliqués dans le processus de fragmentation de l'huile : la plaque chauffante et les réflexions, voir Figure 2.26.



Fig. 2.26. Soustraction du masque de l'image original.

2.4.2 Analyse des données

Pour quantifier les différences entre les échantillons, l'analyse d'image s'est focalisée sur trois paramètres jugés caractéristiques de la micro-explosion:

- la taille des gouttelettes fragmentées
- le nombre de gouttelettes fragmentées
- la vitesse d'avancement du front d'huile

La mesure de la taille des gouttelettes est définie comme le diamètre équivalent d'une sphère ayant sa surface égale à la surface de l'élément détecté, évaluée en pixels carrés [$Pixel^2$].

Evolution temporelle de la micro explosion

Chaque émulsion a été testée quatre fois. Les valeurs de la taille des gouttes ont été adimensionnalisées et exprimées par le rapport entre le diamètre de Sauter de la population des gouttelettes d'huile fragmentée (D_{32}) et le diamètre initial de la goutte mère (D_0).

La Figure 2.27 montre l'évolution temporelle de la taille et du nombre des gouttelettes filles détectées au cours du temps pour quelques émulsions iso-water et iso-surfactant.

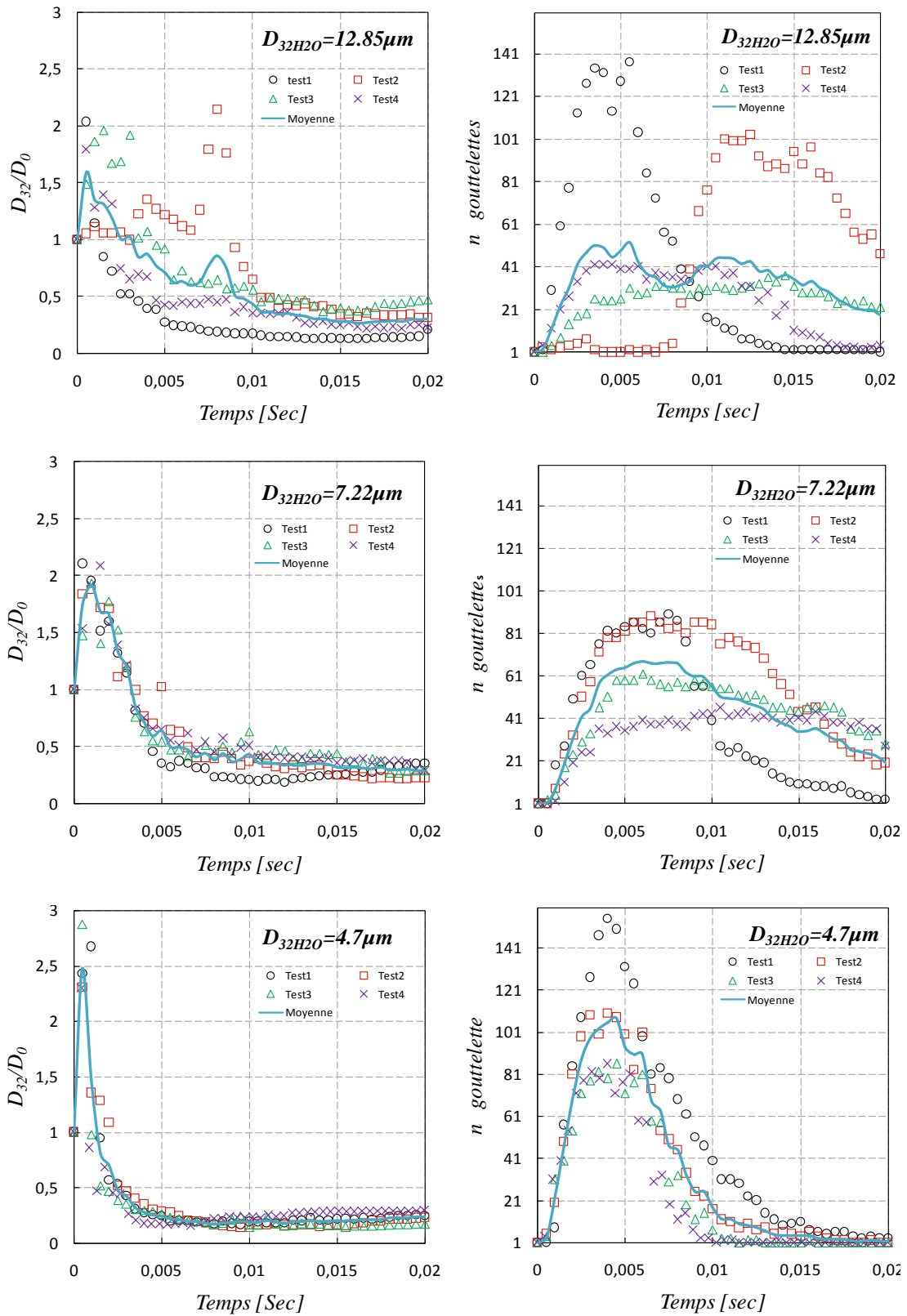


Fig. 2.27. Taille et nombre de gouttes détectées en fonction du temps.

En ce qui concerne la taille des gouttes, on voit que la fragmentation de la coquille d'huile intervient avec un certain retard. Pendant une première phase, les effets de tension superficielle sont encore trop forts pour permettre à l'huile de se fragmenter. Par conséquent, la taille des

gouttes dans les premiers moments après la micro-explosion (environ $0,002\text{ s}$) tend à augmenter en raison du fait qu'après la micro-explosion, l'huile tend à créer un film avec la forme d'un parapluie juste au-dessus de la plaque chaude.

Pour de temps supérieur à $0,015\text{ s}$, la valeur de la taille a tendance à se stabiliser sur les valeurs typiques des gouttelettes les plus petites. En fait, quand les gouttes sont petites, les temps de séjour dans la fenêtre d'acquisition sont relativement longs par rapport aux gouttes de plus grande taille.

Le nombre des gouttelettes filles, détectées après la micro-explosion, atteint généralement son maximum dans les premiers $0,005\text{ s}$. Après cette période initiale, les particules commencent à sortir de la fenêtre d'acquisition et la multitude de gouttelettes diminue rapidement.

Évaluation de la reproductibilité

Comme mentionné précédemment, chaque émulsion a été testée quatre fois. Le nombre de tests a été limité par les émulsions les moins stables. En effet, le temps requis pour le transfert des données (CCD→Ordinateur) obtenus pendant la phase d'acquisition peut varier (en fonction de l'état de l'appareil) de 40 minutes à 3 heures. Les émulsions moins stables montrant un stade avancé de la séparation après deux heures et demie, il n'a pas été possible de reproduire les tests de preuve plus de 4 fois.

Une évaluation de la reproductibilité du phénomène a été réalisée en utilisant le coefficient de variation C_V défini par

$$C_V = \frac{\sigma_X}{\bar{X}} \quad (4.2)$$

Où σ_X représente l'écart-type

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (5.2)$$

X_i représente le nombre des gouttelettes détectées après la micro-explosion et \bar{X} sa valeur moyenne sur les 4 tests.

La variation du coefficient de variation C_V en fonction du temps est représentée dans la Figure 2.28 pour l'ensemble des émulsions testées (iso-eau et iso-surfactant). L'échelle de temps a été limitée à $0,006\text{ s}$ après la micro-explosion car, dans tous les huit cas, le nombre maximale des gouttes détectées a déjà été atteint.

Le graphique montre que pour les émulsions avec la taille des gouttelettes d'eau dispersées les plus grandes, la reproductibilité est très faible. En fait, la valeur de C_V s'élève jusqu'à des valeurs proches de 1.

Au fur et à mesure que la dispersion devient plus fine, le C_V se réduit jusqu'à de valeur inférieure à 0.2 pour l'émulsion la plus finement dispersée.

Nous pouvons en déduire que la reproductibilité du phénomène est indépendant de la composition des gouttelettes mais est liée à la dispersion des gouttes d'eau dans l'émulsion.

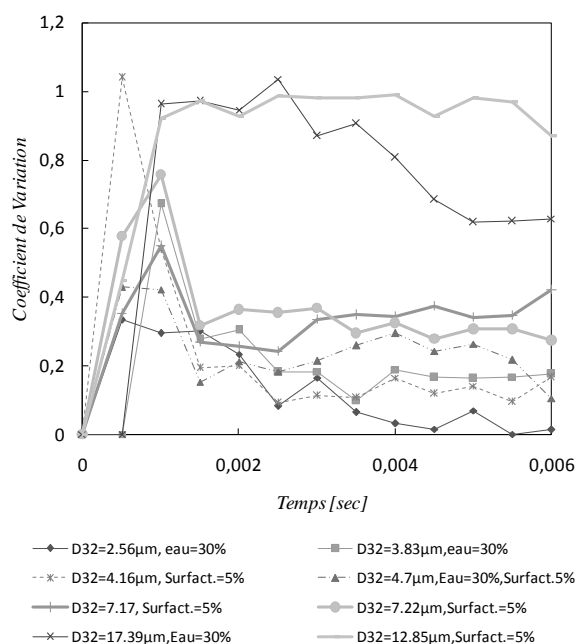


Fig. 2.28. Variation du coefficient de variation (C_V) du nombre de gouttelettes détecté en fonction du temps.

Aspects quantitatifs

Après le post-traitement des images, une évaluation quantitative des données est présentée. L'axe gauche de la Figure 2.29 montre le nombre des gouttelettes détectées en fonction du temps résultant après micro-explosion.

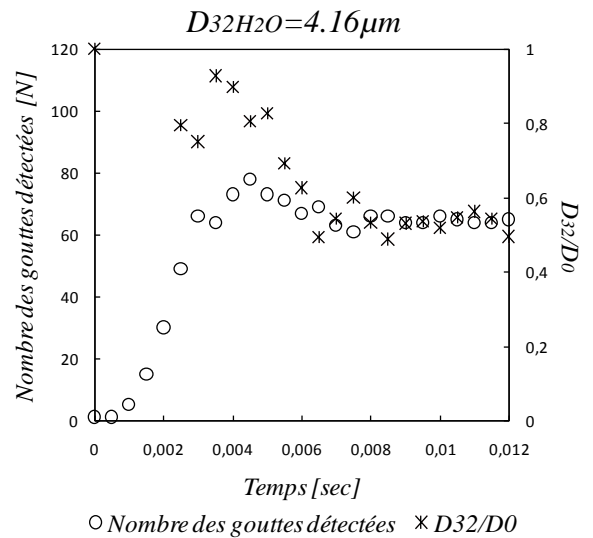
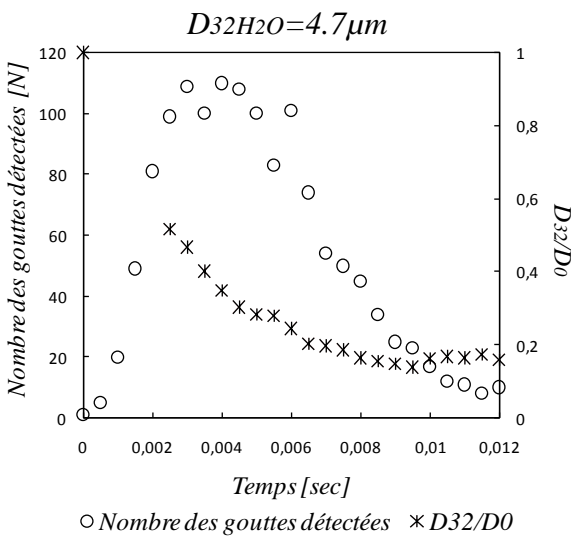
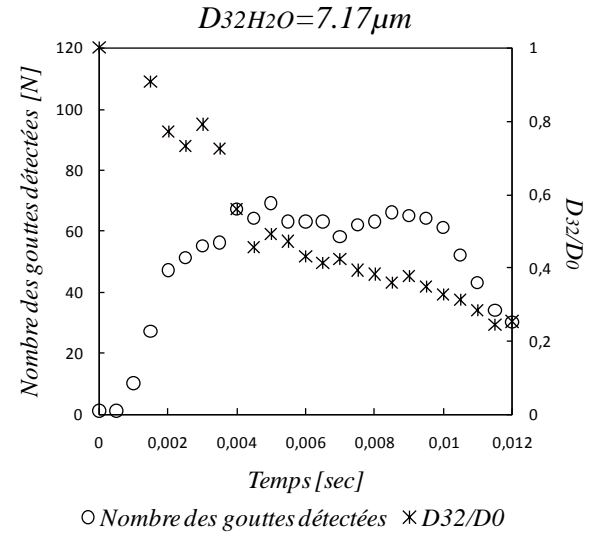
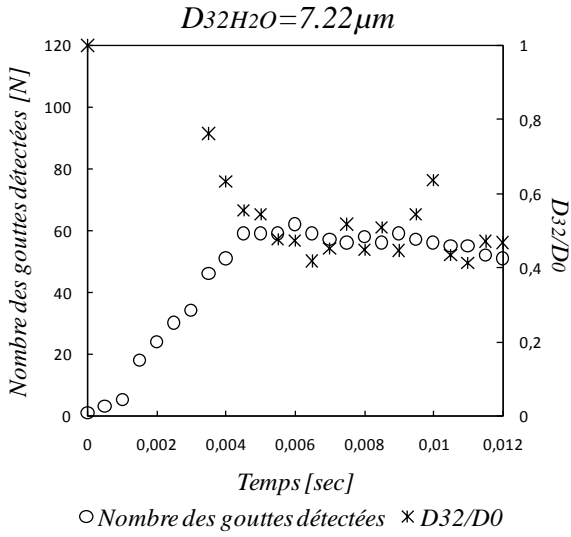
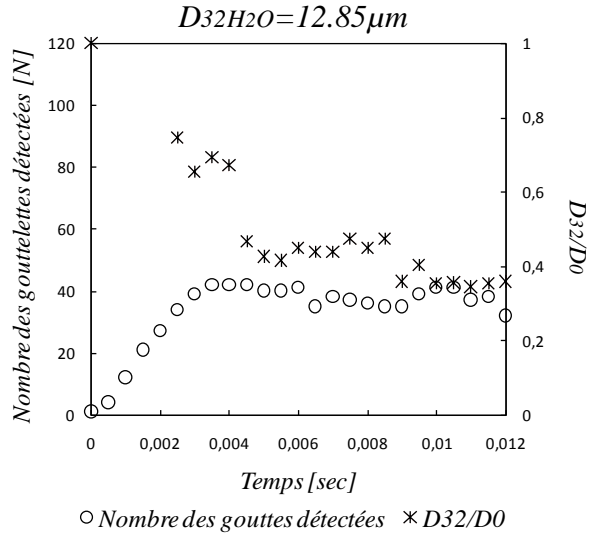
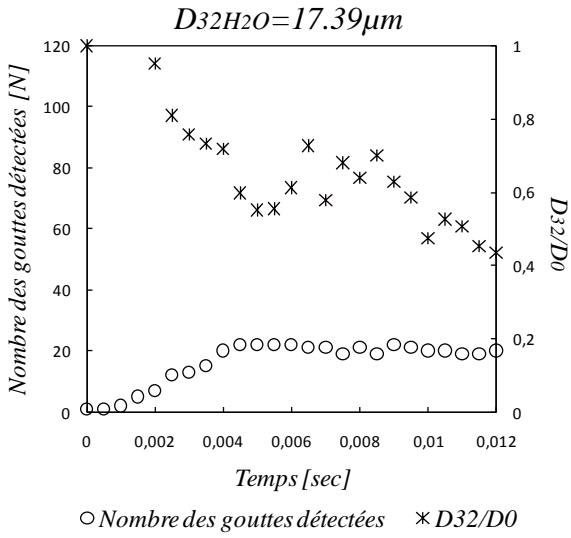
Comme on peut le voir sur les graphiques, triés par ordre décroissant de la taille (D_{32H_2O}) de la phase dispersée, le nombre de gouttelettes (N) produites par la micro-explosion, dans le cas de l'émulsion $D_{32H_2O} = 17.39\mu m$, atteint le nombre maximal de 22 après une période de 0,005 s. Dans le cas de l'émulsion $D_{32H_2O} = 12.85\mu m$, le nombre maximale de gouttes détectées augmente jusqu'à 42. En revanche, le temps nécessaire pour atteindre ce nombre est réduit de 10% (0,0045sec).

Conformément à la tendance décrite ci-dessus, le nombre maximal de gouttelettes générées lors de la fragmentation augmente inversement au D_{32H_2O} . De la même façon, les temps correspondant à la fragmentation maximale, diminue progressivement.

Nous pouvons donc dire que le taux de production de gouttelettes filles P_m défini comme le rapport entre le nombre maximal de gouttes générées N_{max} après la micro-explosion et le temps correspondant $t(N_{max})$, augmente en réduisant la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse.

$$P_m = \frac{N_{max}}{t(N_{max})} \quad (6.2)$$

celui ci présente un maximum dans le cas de l'émulsion $D_{32H_2O} = 4.7\mu m$. La fragmentation y est très efficace, et le temps correspondant extrêmement faible, de l'ordre de 0,003sec.



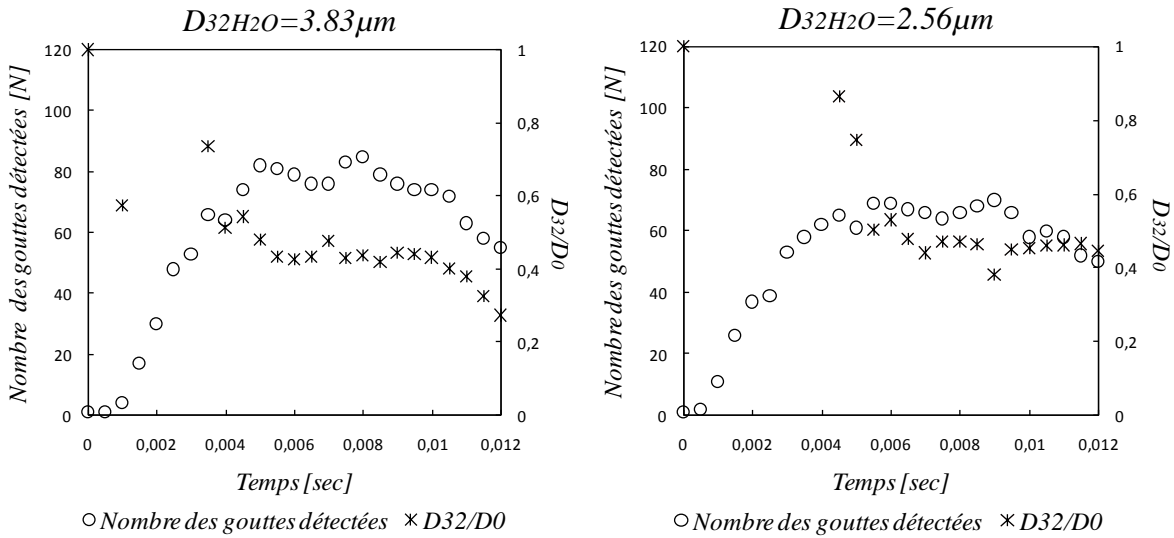


Fig. 2.29. Variation du Nombre et de la Tailles des gouttes détectées

Pour des valeurs de D_{32H_2O} inférieures au $4.7 \mu m$, le taux de production (P_m) diminue. En effet, dans le cas de l'émulsion $D_{32H_2O} = 4.16 \mu m$, le nombre maximum de gouttes détectées est 78 correspondant au temps 0,0045 sec. Cela se vérifie dans le cas des émulsions plus finement dispersées: pour un $D_{32H_2O} = 2.56 \mu m$ $N_{max} = 70$ gouttes après 0,009 sec.

La variation de P_m en fonction de la taille des gouttelettes dispersées est donnée dans la Figure 2.30

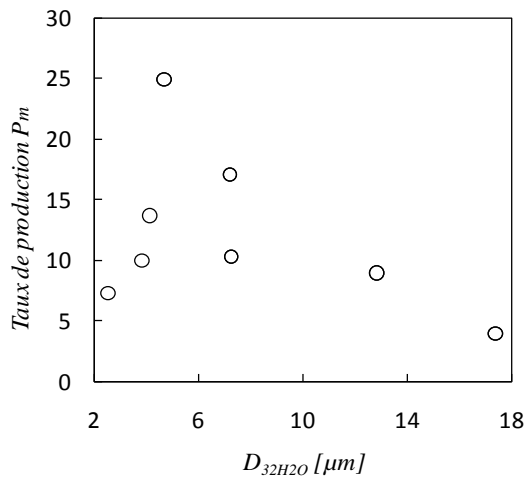


Fig. 2.30. Variation du taux de production P_m [n_{max}/s] en fonction du D_{32H_2O}

Le moment correspondant à la fragmentation maximale est présenté dans la Figure 2.31.

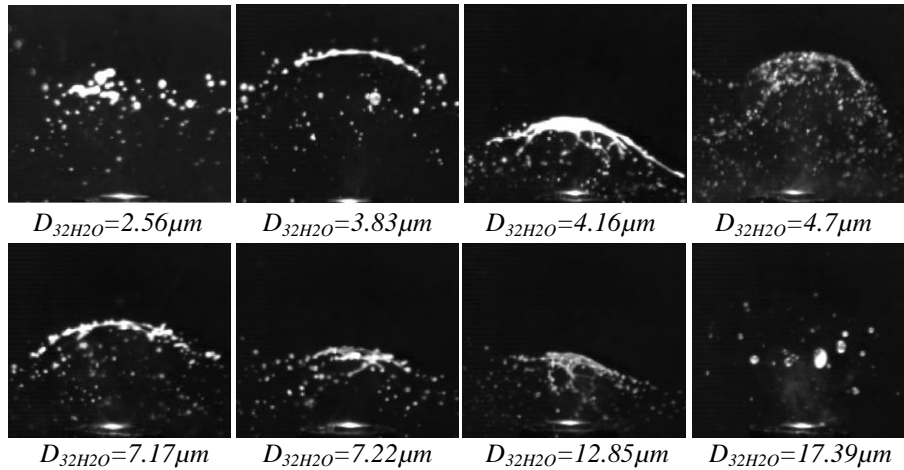


Fig.2.31. Images correspondant au nombre maximal de gouttelettes détectées après la micro-explosion.

Pour souligner la relation entre la taille des gouttelettes dispersées de l'eau et le phénomène de la micro-explosion, il est utile de se référer au nombre maximum de gouttelettes fragmentées en fonction de D_{32H_2O} , (Figure 2.32); celui-ci suivant la même évolution que le taux de production P_m .

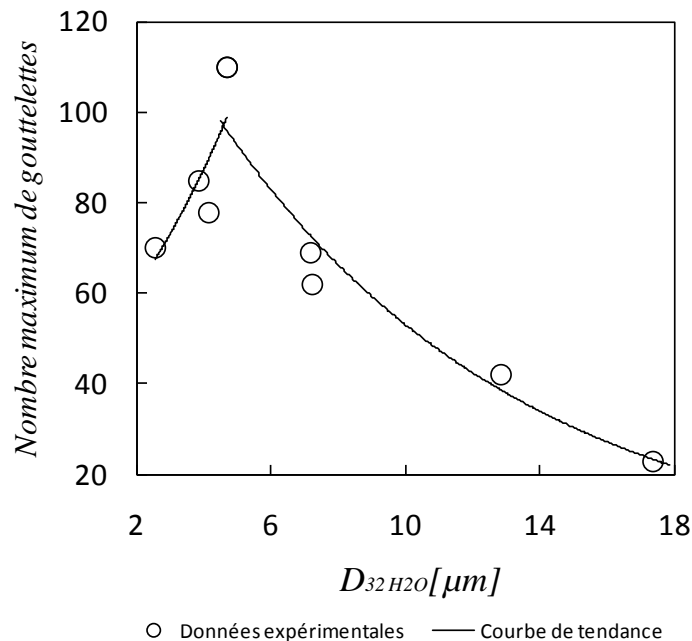


Fig.2.32 Données expérimentales de la variation du nombre maximal des gouttelettes détecté après micro-explosion en fonction de D_{32H_2O} et tendance.

Ce résultat est qualitativement en accord avec le modèle proposé par Wang et al., (paragraphe 1.4.6, Figure 1.62) [100]. Ce modèle, déjà pris en compte dans les travaux similaires par Stamatov et Hristov [100], montre que, dans l'hypothèse de mono-dispersion et de nucléation homogène, la *force* de micro-explosion (K_{m-e}) est définie comme le travail d'expansion exercé par l'eau sur l'huile, celui-ci dépendant de la fraction volumique de l'eau, du diamètre initial de la goutte d'émulsion et du diamètre des gouttelettes d'eau dispersées. Dans ces conditions, il y a une taille de gouttelettes dispersées qui correspond à un maximum des effets de fragmentation donnés par la micro-explosion.

En ce qui concerne la taille des gouttelettes produites par la micro-explosion, leur taille diminue progressivement avec le D_{32H_2O} conformément à la tendance suivie par le nombre de gouttes N . La fragmentation la plus fine ($D_{32}/D_0=0.14$) coïncide avec le cas où le nombre de gouttes est le plus élevé ($D_{32H_2O}=4.7 \mu m$). En réduisant encore le D_{32H_2O} , les dimensions "des gouttelettes filles" commencent à augmenter. Un résumé du comportement des émulsions est présenté dans e la Figure 2.31.

En raison de la résolution limitée de la caméra à $10kHz$, la gouttelette fragmentée détectée la plus petite a un diamètre équivalent d'environ $95 \mu m$. En effet, seule une fraction des particules générés par l'explosion est représentée dans les graphiques. L'ensemble de la population de gouttes ayant un diamètre inférieur à $95 \mu m$ est considéré comme faisant partie de la masse de vapeur produite pendant l'expérience.

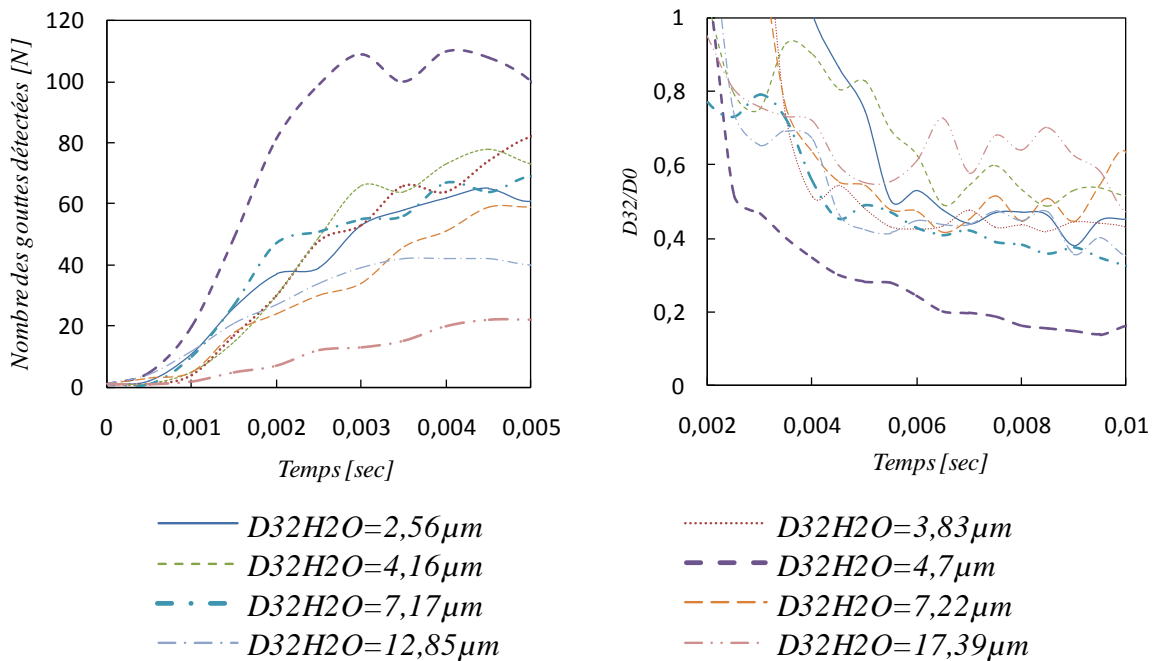


Fig. 2.31. Résumé des résultats présentés dans la figure 29.2.

L'analyse des données se poursuit par une évaluation semi-qualitative de la vitesse d'avancement du front d'huile après la micro-explosion.

L'analyse temporelle de la position des barycentres graphiques des gouttelettes fragmentées obtenue par traitement morphologique d'image, nous donne la possibilité de suivre une particule et de connaître son histoire par son *arbre de fragmentation* (Figure 2.25). Néanmoins, ne connaissant pas la position exacte de la particule, en termes de profondeur du champ, il est impossible de donner une évaluation précise de la vitesse d'avancement de l'huile.

Dans les séquences d'images analysées, seule une fraction des gouttelettes peut être prise en considération pour une évaluation de la vitesse d'avancement du front d'huile. En effet, seules les gouttelettes d'huile fragmentée se déplaçant dans le plan vertical de la mise au point, permettent une estimation précise de leur vitesse, car exemptes de composante perpendiculaire au plan d'observation. Celles-ci forment une couronne constituée par les gouttelettes les plus rapides de toute la population.

Pour déterminer la ligne du front d'avancement, les bords des particules isolées par le traitement d'image ont été réunis entre eux au moyen d'une *Spline* définissant la frontière entre les gouttelettes en expansion et l'atmosphère ambiante. Du fait du lissage induit par la spline, nous estimons que ce résultat est semi-quantitatif (Figure 2.32).

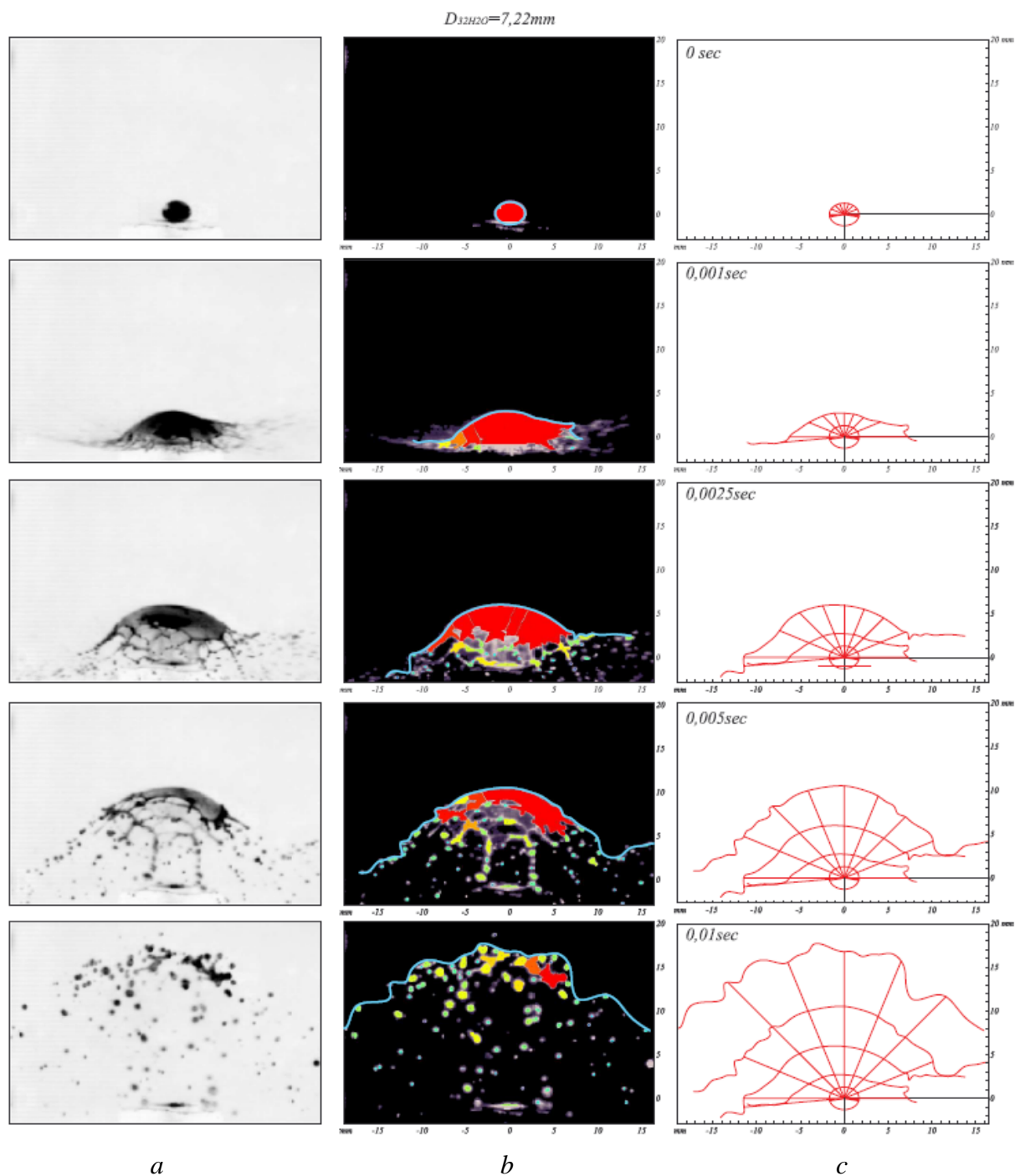


Fig. 2.32. Front d'avancement de l'huile après la micro-explosion : a) Séquence originale en positif, b) Mise en évidence du front, c) Contour du front dans le temps.

La figure 2.33 montre le front à des moments fixés. L'émulsion ayant la vitesse de propagation du front la plus rapide est la ($D_{32H_2O}=4,7\mu m$), et l'évolution de cette vitesse en fonction du D_{32H_2O} est analogue à celle du nombre de gouttelettes, de leur taille ainsi qu'au taux de production P_m . Les graphiques de la Figure 2.34 représentent les vitesses moyennes observées dans un repère polaire et montrent qualitativement le comportement du front d'huile pour les émulsions Iso-eau et Iso-surfactant.

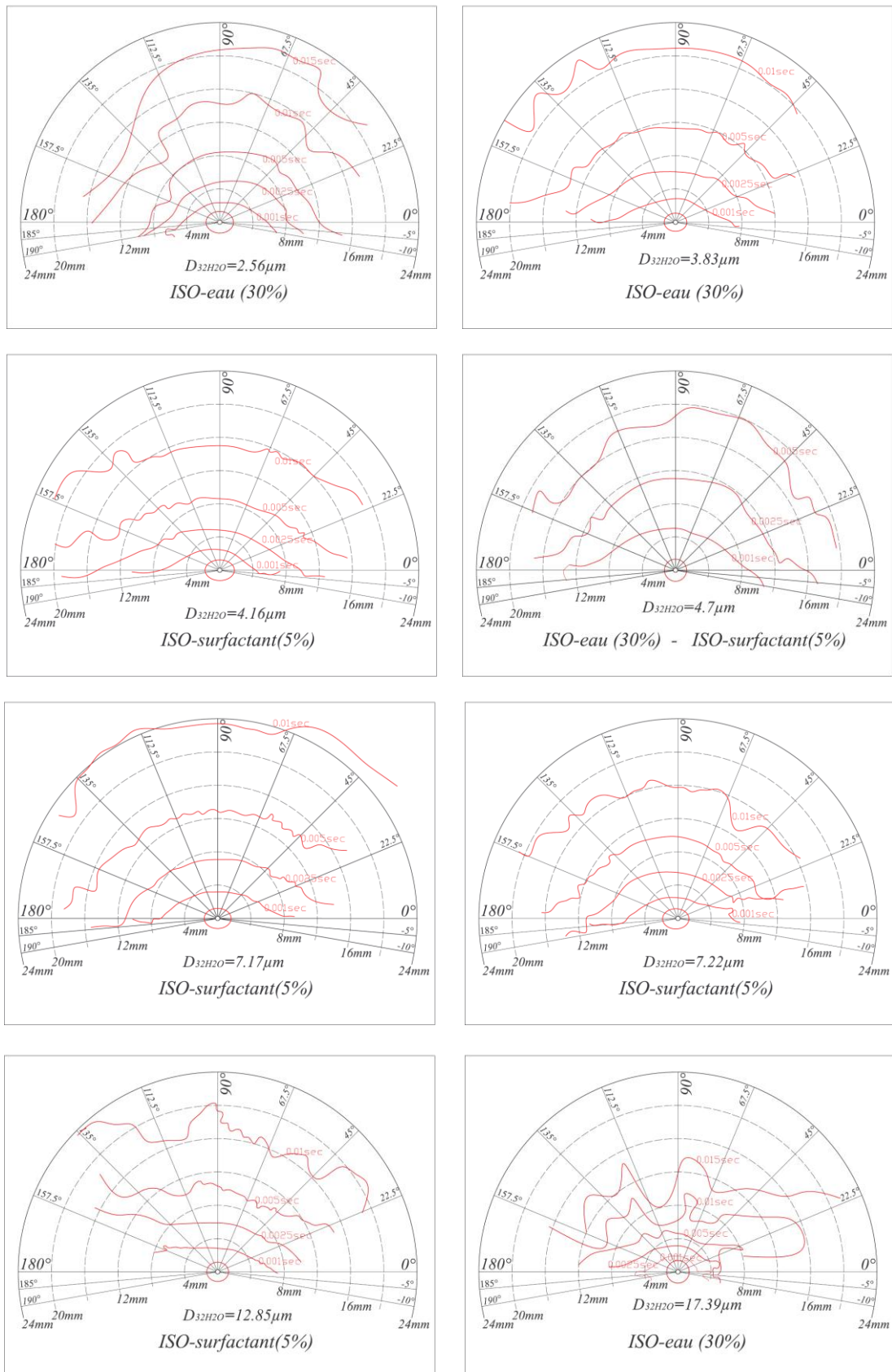


Fig. 2.33. Front d'avancement de l'huile : 0.001-0.0025-0.005-0.01s après la micro-explosion.

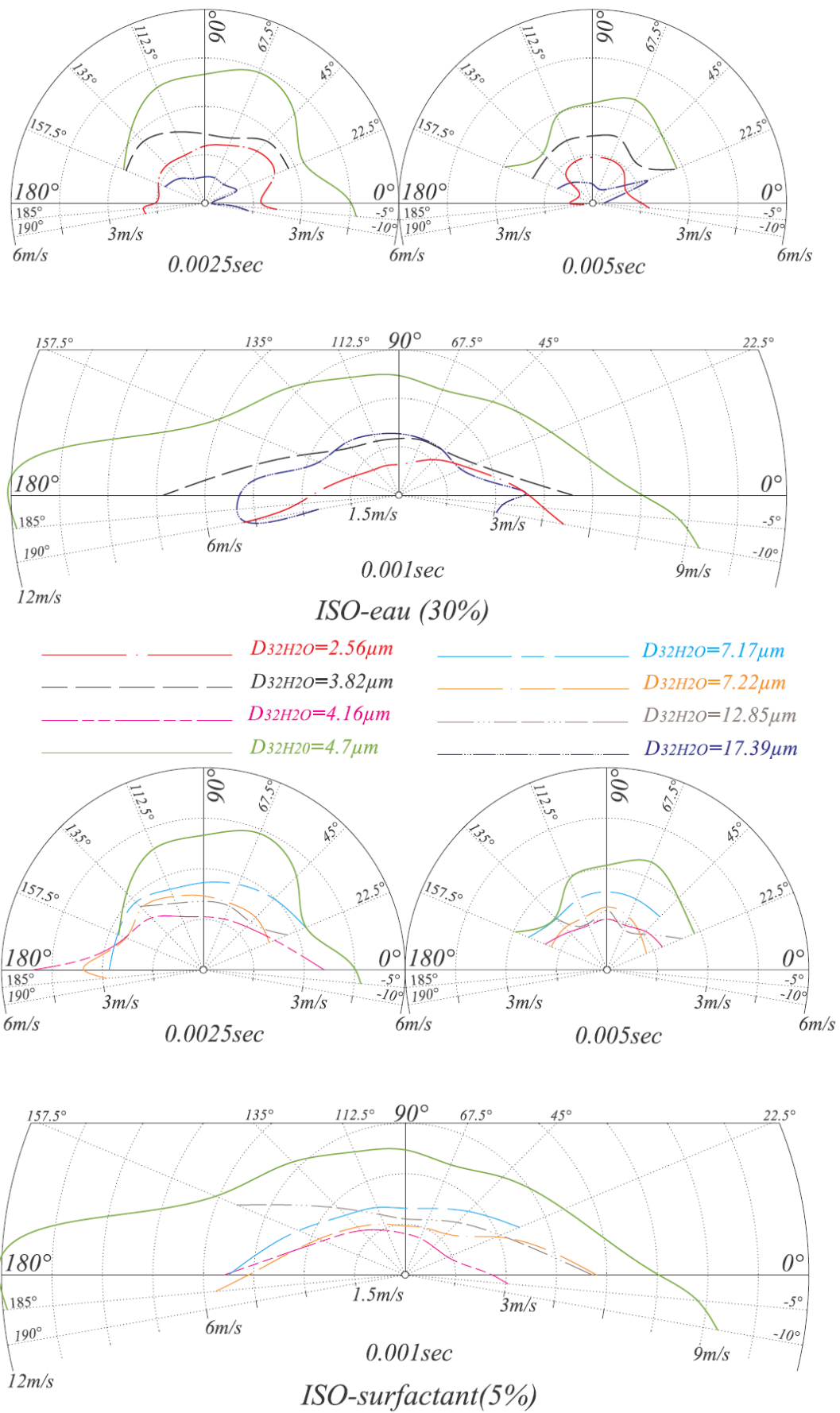


Fig. 2.34. Vitesses moyennes du front d'huile.

Concernant les émulsions Iso-eau, nous pouvons voir que, dans un premier temps ($1ms$), l'énergie libérée par la micro-explosion, en raison de l'expansion de la vapeur d'eau dans le plan horizontal, déforme la coquille d'huile en lui donnant une forme de "parapluie" : la vitesse peut atteindre $12 m / s$. Après $2,5 ms$, les vitesses moyennes ont tendance à s'uniformiser. A titre d'exemple, pour l'émulsion $D_{32H_2O} = 3,82 \mu m$, les vitesses aux premiers instants varient de $1,7$ à $7,2 m / s$ pour tendre après $1,5 ms$, vers une plage restreinte entre $1,5$ et $3 m / s$.

La tendance est en accord avec les résultats présentés précédemment. En effet, on peut observer que, lorsque la micro-explosion est caractérisée par une vitesse d'avancement du front de l'huile élevée, la fragmentation est très efficace en termes de taille et de nombre de gouttelettes filles. Inversement, à basse vitesse la fragmentation est moins efficace.

Dans le cas d'émulsions Iso-surfactant, les résultats concordent avec ceux rapportés pour les émulsions Iso-eau. La seule différence est que (comme déjà dit avant) la variation du D_{32H_2O} des émulsions étant limitée (la valeur est comprise entre $D_{32H_2O}=4.16\mu m$ et $D_{32H_2O}=12.85\mu m$), les différences sont moins flagrantes.

2.5 Conclusion

A la lueur des résultats expérimentaux présentés, on peut qualifier l'efficacité de la fragmentation de la goutte-mère après la micro-explosion en fonction de trois paramètres caractéristiques:

- Nombre des gouttes filles générées N
- Taille adimensionnelle des gouttelettes filles générées D_{32}/D_0
- Vitesse de déplacement du front d'huile

Tendance et efficacité

L'efficacité a son maximum dans le cas de l'émulsion avec $D_{32H_2O}=4,7 \mu m$. En effet, dans ce cas le phénomène de micro-explosion est très vigoureux, le nombre maximale de gouttelettes détectées atteignant 110, la taille adimensionnelle des gouttes filles se réduisant à $D_{32}/D_0=0.14$, et la vitesse du front d'avancement atteignant $12m/sec$.

A partir de cette valeur, considérée comme optimale dans l'ensemble des tests effectués, les effets de la fragmentation se réduisent. En effet, à l'augmentation du D_{32H_2O} correspond une réduction du nombre de gouttelettes générées et une augmentation de leur taille. Le nombre maximum de gouttes est réduit jusqu'à 22 pour l'émulsion avec $D_{32H_2O}=17.39\mu m$ et une distribution de taille qui augmente à $D_{32}/D_0=0.43$. Dans ce cas, la vitesse d'avancement des gouttelettes qui composent le front d'huile atteint la valeur moyenne maximale de $5m/s$ après $1ms$ à partir de l'explosion et diminue jusqu'à $1,3m/s$ après $1,5ms$.

La réduction des effets de la fragmentation est également remarquable pour les émulsions avec un D_{32H_2O} inférieure à $4,7\mu m$. Pour l'émulsion avec la dispersion d'eau la plus fine ($D_{32H_2O}=2,56\mu m$), le nombre maximum de gouttes atteint 70 et le diamètre minimale $D_{32}/D_0=0,83$. La vitesse du front, atteignant $5,2 m/s$ en une milliseconde, est réduite à $1,7 m/s$ au bout de $5 ms$.

Effets liées à la taille des gouttes d'eau dispersées

La tendance décrite ci-dessus, se reflète dans les deux séries de tests (Iso-eau et Iso-surfactant). Ce résultat implique que la composition de l'émulsion, en termes de pourcentage en

masse des produits utilisés, n'a pas d'effets importants sur la fragmentation des gouttelettes d'huile, en particulier l'eau qui varie dans nos expériences entre 25 et 35% en masse. Il convient toutefois de noter que pour des problèmes d'ordre purement technique, la teneur en eau des émulsions testées est nettement supérieure à celles classiquement rencontrées en combustion. En effet, dans ce travail, il a été nécessaire d'utiliser de grandes quantités d'eau pour deux raisons principales. Tout d'abord, le but était d'accentuer le phénomène de micro-explosion afin d'être certain qu'il soit détectable. Deuxièmement, l'effet Leidenfrost utilisé dans ces expériences nécessite une teneur en eau élevée pour être généré à des températures "raisonnables" (dans le cas d'un faible pourcentage d'eau la température de déclenchement peut atteindre 500°C contre 363°C dans notre cas).

La taille des gouttelettes d'eau dispersées semble jouer un rôle déterminant dans le processus de micro-explosion. Ce rôle peut être lié à deux aspects principaux.

La séparation des composants

En effet, nous avons observé que les micro-explosions suivies d'une fragmentation efficace se produisent lorsqu'il y a une séparation complète des principales composantes de l'émulsion (eau et huile). Ce phénomène est souvent visible à l'œil nu (Figure 2.10).

En ce sens, on peut supposer que la taille des gouttelettes d'eau dispersées affecte le phénomène de séparation et par conséquent l'effet de micro-explosion.

Ces effets d'instabilité des émulsions qui consistent, dans notre cas, en coalescence, crémage et floculation, comme mentionné au Chapitre 1, sont accélérés au cours des essais. La chaleur produite par la plaque joue un rôle fondamental à cet égard. En raison de ces effets, la structure de l'émulsion change progressivement, de sorte que la taille des gouttelettes d'eau dispersées varie en fonction de l'importance des trois procédés de séparation. Par exemple (l'argument est abordé de manière plus détaillée dans le chapitre 4) dans le cas d'une fine dispersion prévalent les effets de crémage. En fait, l'effet de la gravité est dominant et la population entière se trouve concentrée au fond de la goutte d'émulsion.

Dans le cas d'une dispersion avec des diamètres plus importants, la coalescence prévaut. Cela est dû au fait que la coalescence se produit préférentiellement entre deux gouttes de tailles différentes à cause des effets de surface (éq.1.11, Young-Laplace) : la goutte plus petite [28] se "vide" dans la plus grosse. Par conséquent, le phénomène de coalescence est favorisé dans le cas d'une population de gouttes à forte polydispersion comme le sont les émulsions avec D_{32H_2O} élevé (Voir Annexe A).

Effets de la taille des gouttelettes dispersées sur la température de vaporisation

Le deuxième aspect est purement thermodynamique et repose sur la relation entre la taille des gouttelettes d'eau dispersées et la température de vaporisation. Cet aspect est abordé dans le chapitre suivant.

Chapitre 3 :

Caractérisation des émulsions par analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

3.1 Introduction

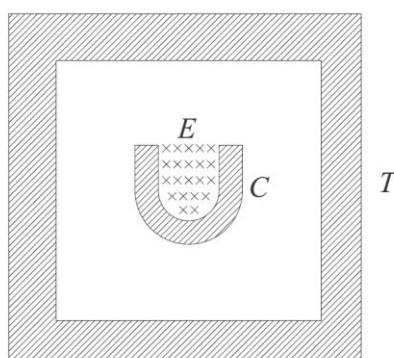
La calorimétrie est l'ensemble des techniques de mesure de la quantité de chaleur dégagée (phénomène exothermique) ou absorbée (phénomène endothermique) au cours des réactions chimiques, des changements d'état et d'autres procédés physiques, afin de déterminer la chaleur spécifique, les capacités calorifiques et les chaleurs latentes des substances, organismes et corps soumis à des procédés thermiques. Lorsque l'on souhaite une mesure fine et sensible de ces échanges de chaleur, la *microcalorimétrie* donne des réponses à une échelle appropriée, correspondant à des énergies thermiques inférieures à $0,1J$ (ou puissances thermiques inférieures à $10mW$).

La technique utilisée est appelée différentielle parce qu'elle mesure la différence de flux de chaleur que l'échantillon doit recevoir ou donner, par rapport à une référence inerte, pour suivre un programme bien défini de changement de température.

Cette technique est connue sous le nom d'Analyse Calorimétrique Différentielle, ACD (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

3.1.1 Microcalorimètres

Dans une présentation schématiquement très simple, on peut considérer un calorimètre comme un système composé par un échantillon (E) contenu dans une cellule porte-échantillon (C) placée dans une enceinte thermostatique (T), Figure 3.1.



E échantillon
 T enceinte thermostatique
 C cellule porte-échantillon

Fig.3.1. Représentation schématique d'un calorimètre [105]

Dans ces conditions, la quantité totale de chaleur à mesurer q_{total} se répartit entre la quantité de chaleur accumulée par l'échantillon E et sa cellule C et la quantité de chaleur échangée avec l'enceinte thermostatique T :

$$q_{total} = q_{accumulée} + q_{échangée} \quad (3.1)$$

Ces deux contributions sont représentées respectivement par la quantité de chaleur transférée pendant un processus thermodynamique adiabatique (toute la chaleur est accumulée, $q_{échangée}=0$) où pendant un processus diatherme (toute la chaleur est échangée, $q_{accumulée}=0$). En pratique, un calorimètre réel composé d'une seule cellule de mesure n'est jamais ni parfaitement adiabatique, ni complètement diatherme (c'est-à-dire $q_{accumulée}, q_{échangée} \neq 0$).

On peut alors définir différents types de calorimètre, selon l'importance des deux contributions. Les possibilités sont les suivantes:

A) Microcalorimètre adiabatique : la température du thermostat T est toujours asservie à celle de l'échantillon E . Ce modèle est utilisé normalement pour étudier les capacités calorifiques.

B) Microcalorimètres diathermes à conduction : la température de l'échantillon E peut suivre passivement la température du thermostat T grâce à un échange entre échantillon et thermostat. Ce système est souvent utilisé dans le cas des systèmes ouverts (avec apport ou extraction de matière).

C) Microcalorimètres Diathermes à compensation de puissance : la température de l'échantillon E est asservie à celle du thermostat T .

D) Microcalorimètres Isopériboliques : il n'y a pas de couplage entre la température de E et de T . La température de T est considéré presque constante et la différence entre E et T peut atteindre 600 K . Cette technique est plutôt utilisée pour des systèmes fermés (échantillon dans une capsule) pour mesurer les capacités calorifiques et les enthalpies de transition.

Par ailleurs, d'autres éléments importants peuvent conditionner le choix d'un calorimètre, à savoir : la gamme de température, le volume maximal de l'échantillon et la possibilité d'effectuer des analyses à pression atmosphérique.

3.1.2 Fonctionnement de la DSC

Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle, dont le but est la détermination des températures de transformation sans tenir compte des mesures quantitatives de chaleurs, nous amène aux aspects fondamentaux de la DSC. Le schéma simplifié de la Figure 3.2 montre un système d'Analyse Thermique Différentielle (ATD). Ce modèle, appelé semi-quantitatif, est considéré comme l'un des moins sensibles à la mesure de la température car les thermocouples ne sont pas plongés directement au sein de l'échantillon. Par contre, l'utilisation d'un creuset épais (conducteur de chaleur) élimine, en conséquence de son inertie thermique, les fluctuations de températures liées aux variations locales de capacité calorifique et de résistance thermique de l'échantillon liées à d'éventuelles transformations. Par exemple, un thermocouple interne à l'échantillon générera des signaux différents en fonction de sa position au sein de l'échantillon alors que le thermocouple placé sur le creuset y sera insensible.

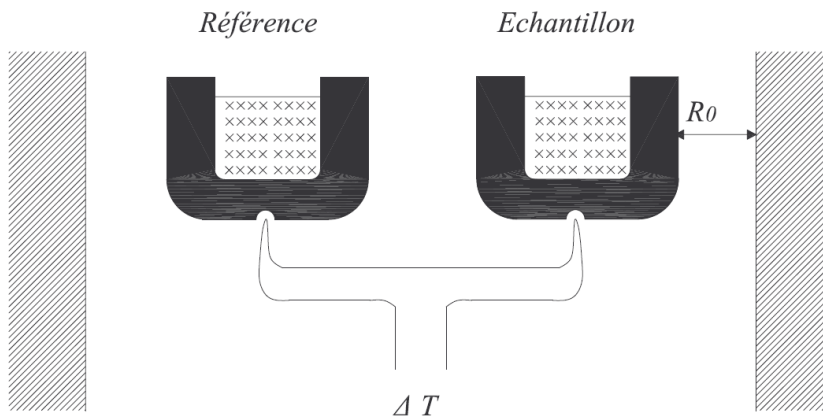


Fig.3.2. Schéma d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) semi-quantitative [105]

La DSC utilise le même concept de construction dans une forme plus quantitative ou l'effet de la résistance R_0 (résistance thermique entre le creuset porte-échantillon et le four) est constitué par une pièce en céramique d'une résistance plus stable que celle de l'air. De cette façon, la mesure se propose d'être à la fois sensible, précise en température et quantitative [105].

Le mot «différentielle» met en évidence que le signal utile (Figure 3.3) résulte de la différence entre les deux signaux détectés à partir de l'échantillon et de l'élément inerte. En fait, les deux subissent les mêmes perturbations thermiques.

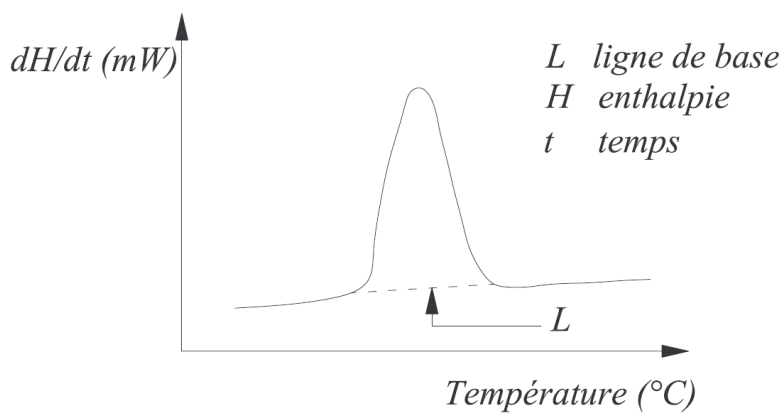


Fig.3.3. Signal correspondant à la différence entre les mesures des deux références [105].

Existent deux grandes familles de systèmes ACD :

- 1) Microcalorimètre diatherme à conduction (ACD à flux thermique)
- 2) Microcalorimètre diatherme à compensation (ACD à compensation de puissance)

L'ACD à flux thermique, basé sur le principe du calorimètre de Tian-Calvet, permet des mesures quantitatives exactes même sur des systèmes ouverts. Cette sensibilité élevée, obtenue par un grand nombre d'éléments thermoélectriques (environ 200 thermocouples Pt-PtRh en série) permet des mesures de l'ordre de $30-15 \mu W$ sur des masses d'échantillon de l'ordre de 1 g.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons au système ACD à compensation de puissance. Une brève description des concepts de base de ce système est donnée dans le paragraphe suivant.

ACD à compensation de puissance

La Figure 3.4 introduit le principe de l'ACD à compensation de puissance. Comme on peut voir, les deux micro-fours, placés dans le même environnement isotherme, sont pourvus chacun de sa propre résistance chauffante (S) et de sa propre résistance thermométrique (Pt). Les deux éléments (échantillon E et référence R) sont enfermés dans des capsules métalliques.

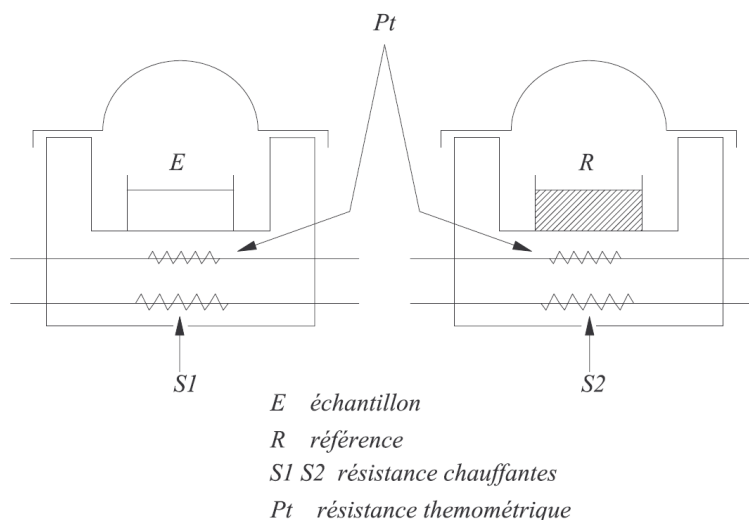


Fig.3.4. Schéma d'un ACD à compensation de puissance [105]

Pour chauffer simultanément les deux fours à une vitesse prédéterminée (la plage d'utilisation en température va de -175° à 725° C), ceux-ci reçoivent une certaine puissance électrique. Lorsqu'un déséquilibre thermique entre l'échantillon et la référence est mesuré, le système de régulation corrige le flux (augmente ou diminue par exemple dans le cas d'un chauffage) de l'échantillon en fonction du signe de la perturbation (transformation endothermique ou exothermique), afin de rééquilibrer la température dans les deux fours.

Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à E et R, (dq/dt) est enregistré en continu. La grandeur dq/dt est nommée puissance de compensation (avec une sensibilité de l'ordre de 0,1mW), (Figure 3.3). Un tel graphe est communément appelé thermogramme.

Expériences avec la DSC

On peut associer un cycle d'expérience DSC à l'étude du phénomène de changement de phase d'un échantillon quelconque.

Un changement de phase est toujours accompagné d'un échange de chaleur (exothermique ou endothermique selon le sens du phénomène). Si on impose un balayage de température commun aux deux cellules, lors d'un refroidissement ou d'un réchauffement de l'échantillon, le système lui fournit la quantité de chaleur dans l'unité de temps (dq/dt) nécessaire à rééquilibrer le système. Par conséquent, cette contribution dq/dt est la différence entre les flux de chaleur apportés (ou évacués) à la cellule contenant l'échantillon et à la cellule de référence.

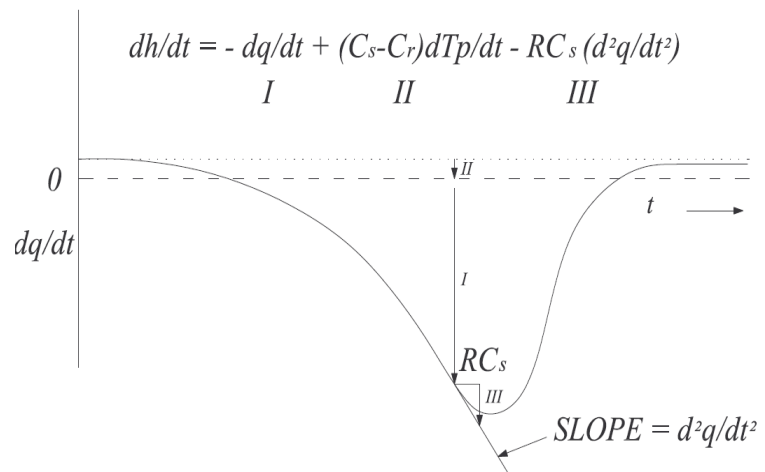
Le terme dq/dt est lié à dh/dt et il représente la quantité d'énergie, sous forme de chaleur, mise en jeu dans l'unité de temps pendant le processus de changement de phase (dans le cas de solidification $dh/dt > 0$; dans le cas de fusion $dh/dt < 0$). Les deux termes sont liés entre eux par la relation 3.2 :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_r)\dot{T}_p - RC_s \frac{d^2q}{dt^2} \quad (3.2)$$

Le tableau 1.3 récapitule les termes de la relation (3.2) et la Figure 3.5 montre la détermination de dh/dt dans le cas d'un essai expérimentale typique d'une transformation exothermique [4].

- le terme *I* correspond à la puissance thermique totale générée par la DSC pour suivre le profil de température imposé
- le terme *II* correspond à la ligne de base (*baseline*) et traduit l'influence de la différence de chaleur spécifique entre les deux coupelles et donc la chaleur spécifique de l'échantillon ;
- le terme *III* quant à lui correspond au temps de réponse du système : plus la puissance échangée, la résistance de transfert thermique ou la chaleur spécifique de l'échantillon sont élevées, plus ce terme vient perturber le signal.

Terme	Définition
dh/dt	W Puissance libérée ou consommée par un phénomène thermique
dq/dt	W Puissance enregistrée par le calorimètre
C_s	JK^{-1} Capacité calorifique de l'échantillon
C_r	JK^{-1} Capacité calorifique de la référence
R	KW^{-1} Résistance thermique
dT_p/dt	KS^{-1} Taux de variation de la température



Tab.1.3 Termes de la relation 3.2

Fig.5.3. Représentation graphique de dh/dt [106].

Les cas possibles sont deux : si l'échantillon n'est le siège d'aucun phénomène thermique, dh/dt et d^2q/dt^2 sont considérées simultanément nuls et le signal se réduit à une ligne de base qui permet de déterminer la chaleur spécifique de l'échantillon. Dans le cas où on assiste à une transition de phase de l'échantillon, les variations de dh/dt sont suivies par dq/dt et le signal correspondant est généralement caractérisé par un pic [107]. Ce signal est communément appelé thermogramme.

3.2 DSC et changement de phase d'une émulsion

3.2.1 Théorie général

Le processus de changement de phase d'une émulsion est soumis à la théorie classique de nucléation (déjà exposée dans le paragraphe 1.3) qui considère l'énergie de formation de l'embryon de vapeur en fonction de la taille du germe. En outre, l'équation de Laplace-Young (voir eq.1.9) nous donne un ordre de grandeur de la pression présente à l'intérieur d'une unité sphérique d'un fluide quelconque en fonction de son rayon (courbure à l'interface) et de sa tension superficielle.

Ainsi, dans le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile, le changement de phase de l'eau est gouverné par :

- la taille des gouttes dispersées
- la température
- la masse de l'échantillon considéré
- le taux de variation de la température

3.2.2 Caractérisation d'une émulsion

Dans le cadre du changement de phase liquide/solide, Clauses et al. [108, 109] ont montré qu'il est possible de caractériser la morphologie de la phase dispersée d'une émulsion d'eau dans l'huile, en utilisant une technique basée sur la corrélation entre la température de solidification la plus probable et la taille moyen des gouttes dispersées. Cette approche consiste à corréler la puissance thermique échangée par l'échantillon au cours de son refroidissement (dh/dt) avec la distribution des tailles des gouttelettes. Dans ce cas, la morphologie est la distribution de la taille de la phase dispersée dans la population totale, c'est-à-dire la polydispersion.

Relation T-R

De la Figure 3.6, nous voyons que le thermogramme relatif au refroidissement d'une émulsion d'eau dans du fioul met en évidence l'influence du processus d'émulsification. En fait, la polydispersion est généralement liée au processus d'émulsification. A une émulsion réalisée avec une dépense considérable d'énergie mécanique, correspond un degré élevé de fragmentation et une distribution de plus en plus homogène de la phase dispersée.

Pour les émulsions plus fines et homogènes (24050 rpm), le changement de phase est plutôt localisé vers les températures les plus basses. En augmentant la dimension, et donc le niveau de polydispersion, la courbe se déplace vers les températures les plus élevées. La relation entre la température de changement de phase (température de fusion) et la taille des gouttes dispersées a été expérimentalement prouvée. La Figure 3.7 montre la variation de la température de solidification (T^*) en fonction de la granulométrie (R).

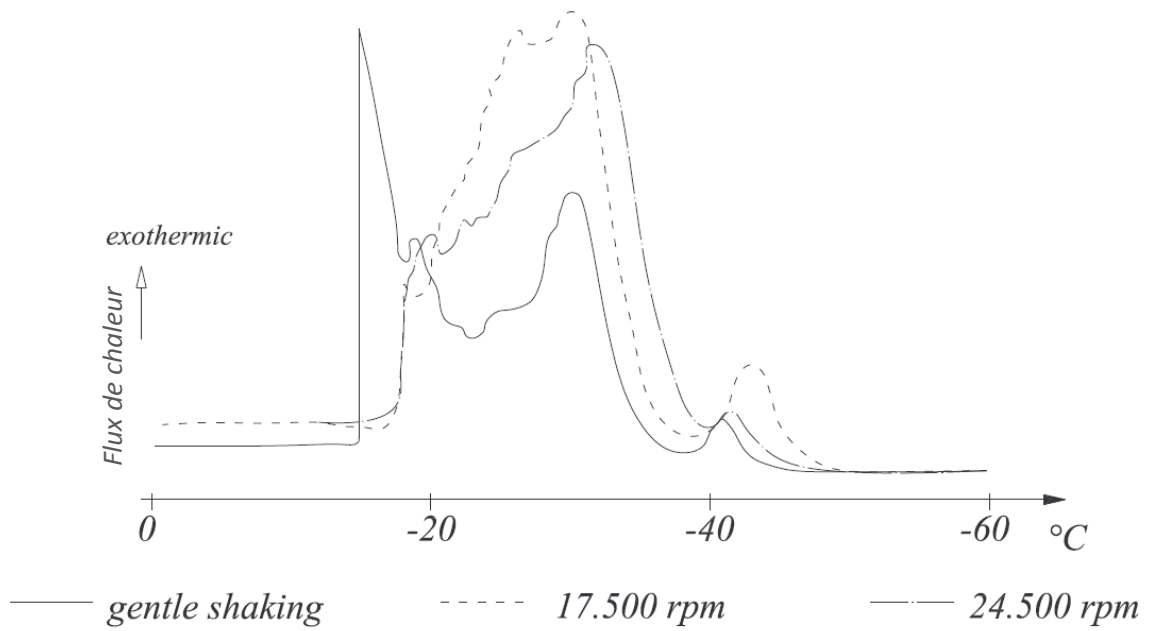


Fig.3.6. Thermogramme d'une émulsion avec différentes tailles de gouttes dispersées [110].

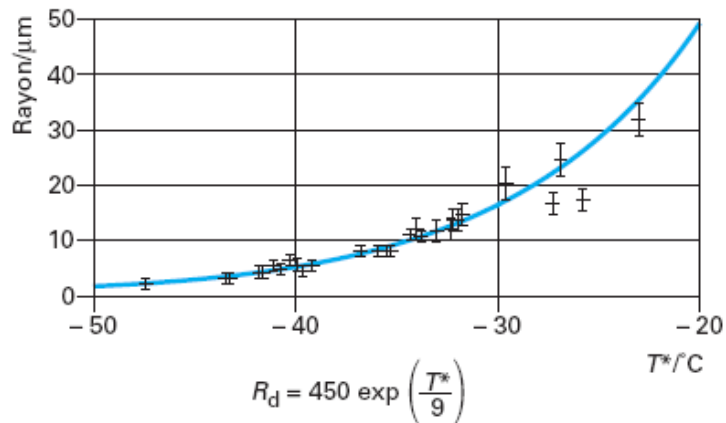


Fig.3.7. Variation de la température de solidification en fonction de la granulométrie [107].

Coalescence

La Figure 3.8 souligne un autre aspect important. Le pic, qu'on peut facilement noter dans la courbe (b), montre qu'une quantité importante d'eau a changé de phase pendant la même période. L'interprétation donnée à cet événement est qu'un processus de coalescence a eu lieu. Le pic, relatif à l'eau qui a subi la coalescence, se trouve au début de la phase de solidification, c'est-à-dire que, en accord avec la théorie, la probabilité que se forme un germe augmente en fonction du volume considéré.

Montenegro et al. [111] ont montré que le taux de nucléation dans un produit dispersé comme une émulsion est proportionnel à la dimension de la gouttelette d'eau. Ils ont étudié aussi l'influence de la tension d'interface dans le processus de cristallisation et ils ont trouvé que la nucléation de la

couche de surfactant pourrait être négligée. Des autres auteurs ont obtenu par analyse thermomicroscopique la relation empirique que lie la température au rayon [109].

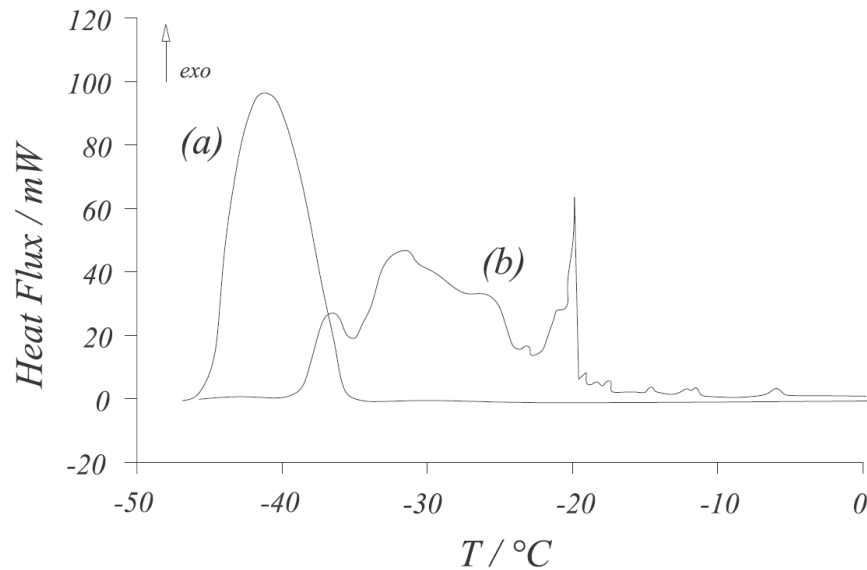


Fig. 8. 3. Thermogramme d'émulsions avec différents niveaux de polydispersion (*a*=émulsion mono-dispersée ; *b*= émulsion poly-dispersée) [109].

3.3 Changement de phase liquide-vapeur de la phase dispersée

Le but de cette partie est de montrer que les conclusions proposées dans le cas de l'étude du changement d'état liquide-solide du composant dispersé d'une émulsion [108-109] peuvent également être obtenues dans le cas de la vaporisation de l'eau d'une émulsion d'eau dans l'huile. On peut cependant noter quelques différences importantes entre ces deux usages de la DSC :

- Tout d'abord les vitesses de chauffage nécessaires à la caractérisation de la vaporisation de l'eau sont bien plus grandes ($dT/dt > 20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) que dans le cas de la cristallisation de la même émulsion ($|dT/dt| < 20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) afin de s'affranchir de l'évaporation naturelle de l'eau dans la coupelle qui n'est pas le sujet d'étude.
- Ceci, couplé au fait que l'enthalpie de vaporisation est bien plus importante que celle de cristallisation ($330 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ contre $2500 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ en première approximation) renforce l'influence de la réponse du système de compensation de puissance (terme *III* cf. Figure 6)
- Enfin, la perturbation mécanique induite au sein de l'échantillon par le changement d'état d'une seule gouttelette d'eau de la goutte d'émulsion est beaucoup plus importante que celle générée par la cristallisation de la même gouttelette du fait du changement important de volume massique ($V_{\text{glace}} \sim V_{\text{liquide}} \ll V_{\text{vapeur}}$). Un changement d'état beaucoup plus rapide est attendu, renforçant encore l'influence du temps de réponse de la machine.

À la lueur de ces éléments, les données issues des expériences d'analyse calorimétrique différentielle seront plus utilisées pour dégager d'éventuelles tendances (en termes d'influence par exemple de la taille des gouttelettes dispersées sur la température de changement de phase) plutôt que pour quantifier précisément cette dépendance.

Un deuxième objectif de cette section est de déterminer la présence d'un état métastable de l'eau et sa possible dépendance de la taille de la phase dispersée.

3.3.1 Relation théorique entre T_{vap} et R_d

En soutien à l'approche proposée intervient une analyse théorique donnée par Defay et Prigogine [112] qui met en évidence l'influence de la courbure sur les conditions d'équilibre d'un corps pur. Si nous considérons le cas où la pression extérieure est constante (comme la pression atmosphérique) on obtient la dépendance de la température d'équilibre en fonction du rayon de la goutte d'eau.

Hypothèse de base

Considérons qu'un noyau de vapeur se forme à l'intérieur d'un liquide pur. Si on suppose que le rayon de ce noyau reste constant (cas hypothétique de la vapeur en excès extraite par un tube), la vaporisation se produit à une température (T) constante et la chaleur latente molaire de vaporisation (L_v), correspondant à une vaporisation à l'équilibre peut être exprimée par

$$L_v = T(s_{vap} - s_{liq}) \quad (3.3)$$

La condition d'équilibre physico-chimique relative à deux états infiniment voisins est formalisée par l'équation

$$\delta\mu_{vap} = \delta\mu_{liq} \quad (3.4)$$

Si on considère la pression extérieure P_{liq} agissant sur le fluide comme constante ($\delta P_{liq}=0$), on peut soustraire l'une à l'autre les deux équations de Gibbs-Duhem (3.5)

$$\begin{cases} s_{liq}\delta T - v_{liq}\delta P_{liq} + \delta\mu_{liq} = 0 \\ s_{vap}\delta T - v_{vap}\delta P_{vap} + \delta\mu_{vap} = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

et, en utilisant (3.3) et (3.4) on obtient :

$$\frac{L_v}{T}\delta T - v_{vap}\delta P_{vap} = 0 \quad (3.6)$$

Maintenant, nous essayons d'imposer l'état d'équilibre mécanique à la surface de la goutte.

Si on considère une portion de surface sphérique, la tension de surface et la pression agissent comme indiquée dans la Figure 3.9a. Si $\delta\Omega$ est un élément de la surface et $\delta\Omega'$ sa projection sur la base α , alors $N\delta\Omega$ représente la poussée normale $(P''-P')\delta\Omega$ et $(P''-P')\delta\Omega\cos\beta$ sa projection sur l'axe CZ , Figure 3.9b. La somme de toutes les poussées est $(P''-P')\pi\rho^2$.

Si on considère δl comme la longueur d'un élément de circonférence de base, la traction exercée par la tension superficielle γ a une projection sur l'axe CZ que sera

$$-\int_l \gamma\cos\beta' \delta l = -\frac{2\gamma}{r}\pi\rho^2 \quad (3.7)$$

La condition à l'équilibre parallèlement à CZ est

$$(P'' - P')\pi\rho^2 - \frac{2\gamma}{r}\pi\rho^2 = 0 \rightarrow (P'' - P') = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.8)$$

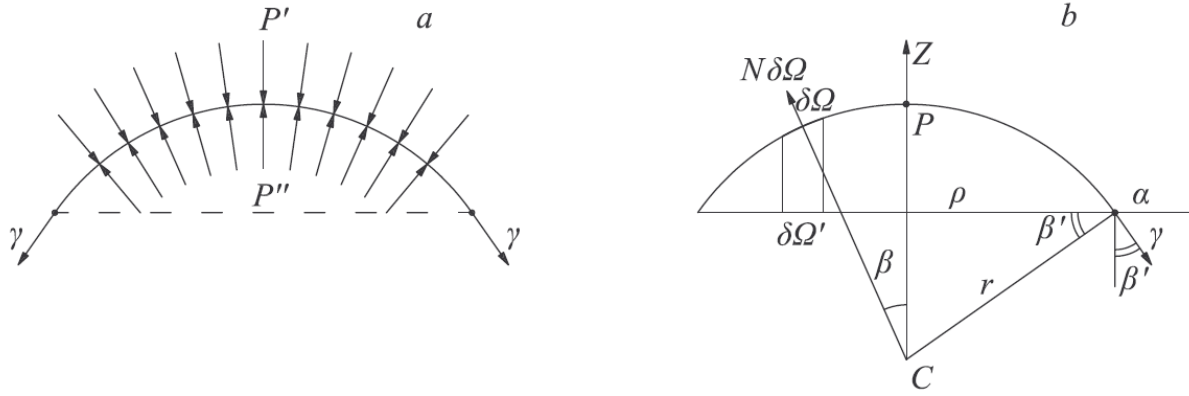


Fig. 3.9. Equilibre mécanique à la surface de la goutte, [112].

Si on passe d'un état d'équilibre à un autre infiniment voisin

$$\delta P'' - \delta P' = \delta \frac{2\gamma}{r} \quad (3.9)$$

Dans le cas où la pression extérieure P' est constante, l'équation est réduite à

$$\delta P'' = \delta \frac{2\gamma}{r} \quad (3.10)$$

Dans notre cas, $\delta P''$ représente la variation sur la tension de vapeur δP_{vap} et l'équilibre mécanique (eq. 1.9) est décrit par

$$\delta P_{vap} = \delta \frac{2\gamma}{r} \quad (3.11)$$

dont l'intégration depuis $\frac{1}{r} = 0$ jusque $\frac{1}{r}$ donne :

$$P_{vap} - P_{sat} = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.12)$$

Si on considère la vapeur comme un gaz parfait, on peut substituer l'équation (3.12) dans (3.6) et en intégrant on obtient

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \frac{R}{L_v} \ln \frac{\frac{2\gamma(T)}{r} + P_{sat}(T_0)}{P_{sat}(T_0)} \quad (3.9)$$

Le terme $\gamma(T)$ représente la variation de la tension superficielle du fluide en fonction de la température.

En observant l'équation (3.9) nous nous rendons compte que cela représente l'équation de Clapeyron d'une transition liquide-vapeur dont les termes de pression ont été mis en fonction du rayon par l'équation de Laplace-Young.

Avec cette équation, il est possible d'identifier, pour une pression extérieure imposée, une température en fonction de la dimension des gouttelettes, au-delà de laquelle le changement de

phase liquide-vapeur peut se produire [112]. En effet, la pression à l'intérieure de la goutte augmente (et donc la température de saturation) lorsque le rayon se réduit.

Dans le cadre de ce travail, le fluide soumis au changement de phase est de l'eau et les valeurs correspondantes aux termes de l'équation (3.9) sont présentés dans le tableau 3.2.

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unité de mesure</i>
L_v	<i>Chaleur latente de vaporisation</i>	40896	<i>J/mol</i>
R	<i>Constante des gaz parfaits</i>	8,3144	<i>J/K mol</i>
T_0	<i>Température d'ébullition (surface plane)</i>	100	<i>°C</i>
$P_{sat}(T_0)$	<i>Pression de saturation à T_0</i>	101325	<i>Pa</i>

Tab.3.2. Termes de la relation (3.9), [33]

En ce qui concerne les valeurs de tension de surface, il est possible d'extrapoler, à partir des données présentes dans la littérature [33], les valeurs correspondant à des températures supérieures à 100 °C, (Figure 3.10).

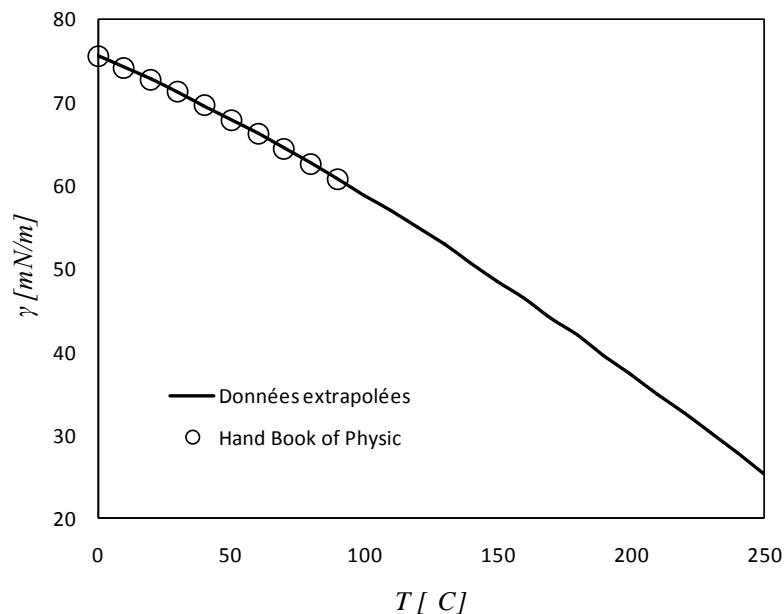


Fig.3.10. Variation de la tension superficielle de l'eau en fonction de la température. Extrapolation de l'auteur.

La relation entre le rayon et la température d'équilibre décrite par l'équation (3.9) est représentée dans la Figure 3.11a et 3.11b.

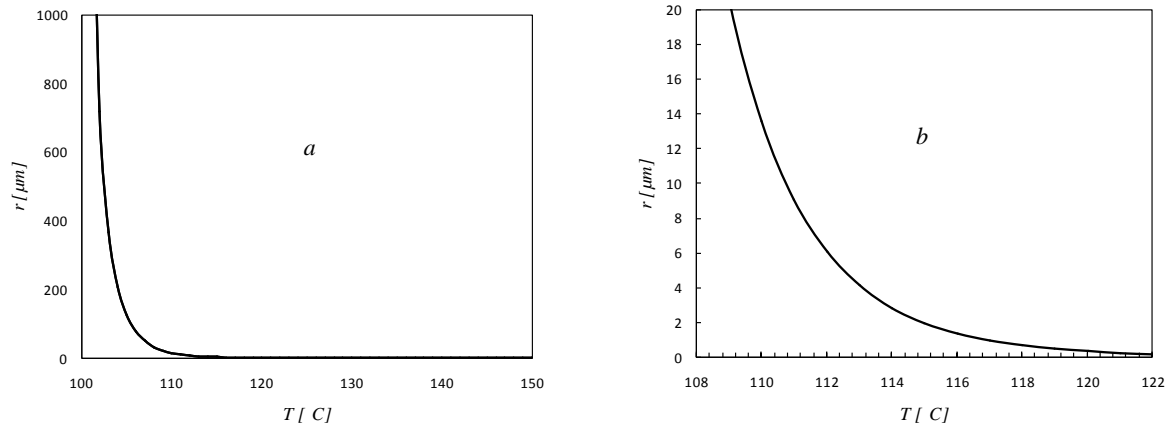


Fig.3.11. Dépendance de la température d'équilibre liquide-vapeur en fonction du rayon de zéro à $1mm$ (a) et de zéro à $20\mu m$ (b).

Comme on peut voir, cette relation est valable à partir d'une surface plane ($r = \infty$), à laquelle correspond une température de saturation de $100^{\circ}C$ à la pression atmosphérique, jusqu'à une courbure infinie ($1/r = \infty$) correspondant à la température critique (T_C).

Comme cela a été déjà mentionné au paragraphe 1.3.4, dans le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile, la présence de l'huile sur la surface de la gouttelette d'eau a une certaine influence sur la nature du processus de vaporisation en raison des liens moléculaires présents à l'interface. En fait, dans le cas où la tension à l'interface est réduite, par exemple avec l'aide des surfactants, la température d'équilibre est abaissée et la courbe décrite par l'équation (3.9) se déplace vers la gauche (Figure 3.12). Si on augmente l'effet des forces des surfaces, comme dans le cas des émulsions huileuses, le comportement est inversé.

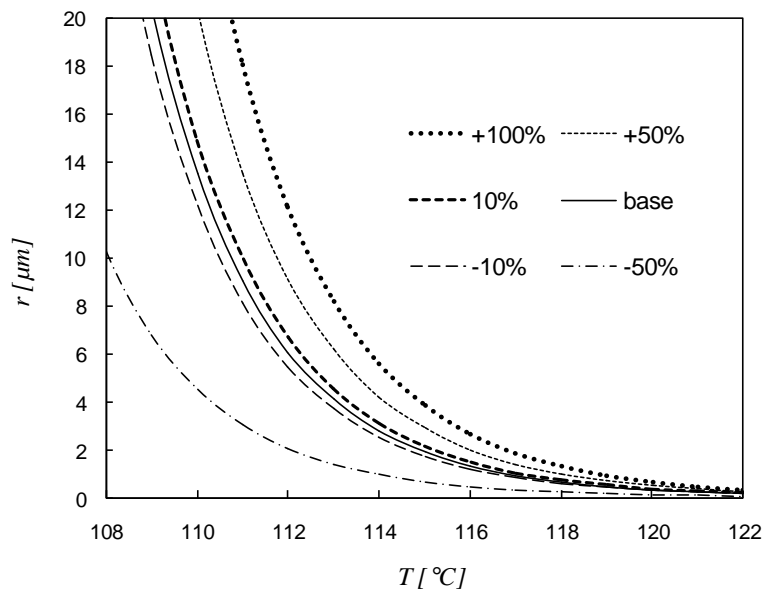


Fig.3.12 Effet de la variation de la tension superficielle sur la courbe d'équilibre.

Il n'a pas été possible de tracer la courbe relative au système huile-eau (huile de tournesol) car la littérature ne fournit pas les données nécessaires. Dans une analyse approximative, nous pouvons

dire que l'interaction entre les deux fluides peut entraîner une tension proche de 1,3 fois celle de l'eau, sans tenir compte du surfactant.

3.4 Equipement et protocole expérimentale

La machine utilisée au cours de cette phase expérimentale est la DSC TA Q200. Les données techniques les plus importantes sont indiquées dans le tableau 3.3 ci-dessous.

<i>Prestation DSC TA Q200</i>	
<i>Plage de température</i>	<i>ambiante ↔ 725°C</i>
<i>Avec le système de refroidissement</i>	<i>-180 ↔ 725°C</i>
<i>Précision de la température</i>	<i>+ / - 0,05°C</i>
<i>Reproductibilité calorimétrique (Indium)</i>	<i>+/- 0,1 %</i>
<i>Précision calorimétrique (Indium)</i>	<i>+/- 0,1 %</i>
<i>Plage de mesure dynamique</i>	<i>>+/- 500mW</i>
<i>Sensibilité</i>	<i>0,2 μW</i>

Tab.3.3 Données techniques de la DSC TA Q200.

Cette section fournit une description de l'équipement et du protocole expérimental dans l'ordre suivant :

1. caractérisation des émulsions
2. capsule contenant l'échantillon expérimental
3. cycle de température et taux de changement de température
4. évaluation de la masse de l'échantillon.

3.4.1 Caractérisation des émulsions

Les émulsions ont été faites avec le même protocole utilisé dans les essais du Chapitre 2.

Toutes les émulsions ont été préparées par un mélangeur magnétique à 400 tr / min pendant 60 min avec de l'huile de tournesol, de l'eau distillée non dégazée et un tensioactif avec un HLB de 3,7 (Span83).

Sept différentes émulsions avec une proportion constante de l'eau en moyenne égale à 30% en masse (Iso-eau) et stables pour plusieurs heures ont été sélectionnées et analysées géométriquement avec le microscope, Figure 3.13

Pour classer la taille des gouttelettes mesurées deux approches sont utilisées. La première est basée sur le diamètre moyen de Sauter (D_{32}) qui donne un rapport moyenné entre le volume et la surface de la population de gouttelettes d'eau dispersées (tableau 3.4).

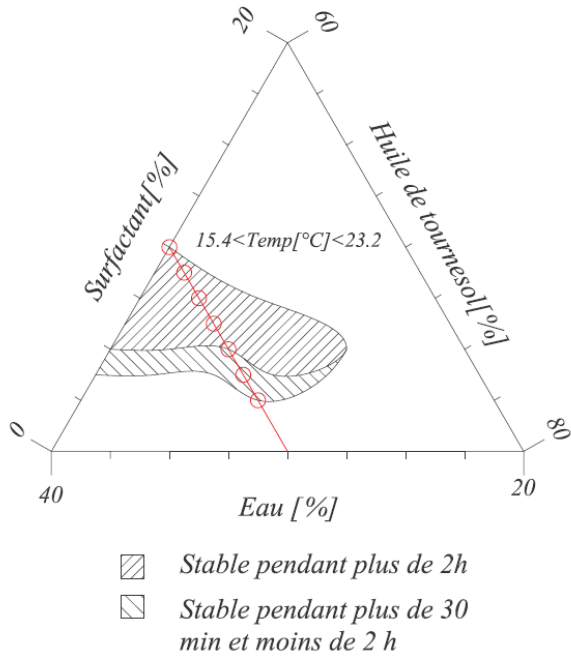


Fig.3.13 Stabilité et composition des sept émulsions Iso-eau (30% en masse) considérées.

<i>Huile</i>	<i>Surfactant</i>	D_{32}	$D(P_{max})$
[masse %]	[masse %]	[μm]	[μm]
67.5	2.5	19.41	8
66.25	3.75	11.25	4.9
65	5	9.03	4.1
63.75	6.25	7.3	5.1
62.5	7.5	10.8	3
61.25	8.75	8.08	3.5
60	10	3.2	1.2

Tab.3.4 Caractéristiques des échantillons testés: composition et taille moyennée de la population des gouttes dispersées (D_{32}).

La deuxième approche est basée sur la recherche du diamètre le plus probable dans la population analysée. Il est défini comme le point où la dérivée de la distribution normale de densité de probabilité $P(D)$ en fonction du diamètre est égale à zéro :

$$\frac{dP(D)}{dD} = 0 \quad (3.10)$$

où la fonction de densité de probabilité $P(D)$ est définie par l'équation:

$$P(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(D-\sigma)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.11)$$

De cette façon on obtient le diamètre correspondant au maximum de la fonction de densité qui est défini comme le plus probable $D(P_{max})$.

Les principales données numériques des émulsions testées sont rapportées dans le tableau 3.4.

Une représentation graphique de la distribution de la taille des gouttelettes sur toute la population des 7 émulsions sélectionnées est rapportée dans la Figure 3.14

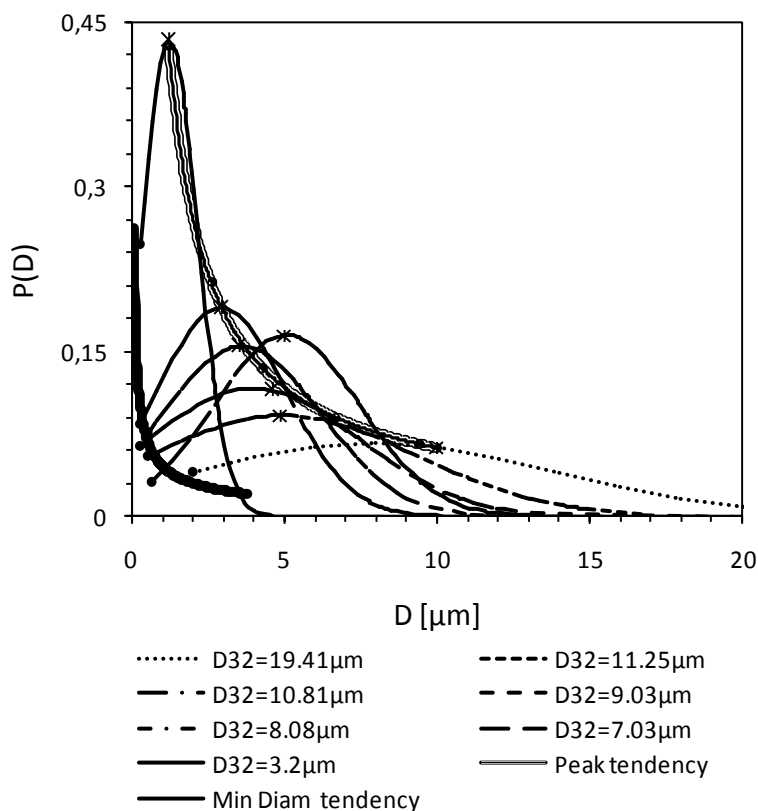


Fig.3.14 Distribution des tailles des gouttes dispersées.

Plus est fine la phase dispersée et plus la gaussienne prend une forme "pointue" avec un maximum facilement identifiable. Au contraire, une gaussienne avec un maximum situé vers le bas nous décrit une population ayant une taille moyennée relativement grande et caractérisée par une forte polydispersion. Cette caractéristique est mise en évidence par l'amplitude de la courbe. En outre, la tendance de la plus petite des gouttelettes détectées suit le même profil tracée par la courbe de tendance des maxima. Elle décrit une taille minimale pour chaque émulsion. Ce minimum est imposé par le nombre de molécules de surfactant par unité de volume sur l'interface des gouttelettes et par l'énergie mécanique dépensé pendant le processus d'émulsification [29].

3.4.2 Capsules expérimentales

Le choix de la capsule contenant l'échantillon expérimental (et la référence) a été fait avec soin. Plusieurs types de capsules ont été testés pour trouver l'équipement approprié correspondant aux caractéristiques des échantillons et de la DSC.

La capsule sélectionnée est la *T-zero Hermetic Pan* (T100115). Ce type de capsule, réalisée en aluminium, assure, grâce à sa géométrie, une grande surface de contact entre sa surface inférieure et le support de la cellule. La capsule est munie d'un couvercle *T-Zero hermetic Lid* (T100104), Figure 3.15 et 3.16.

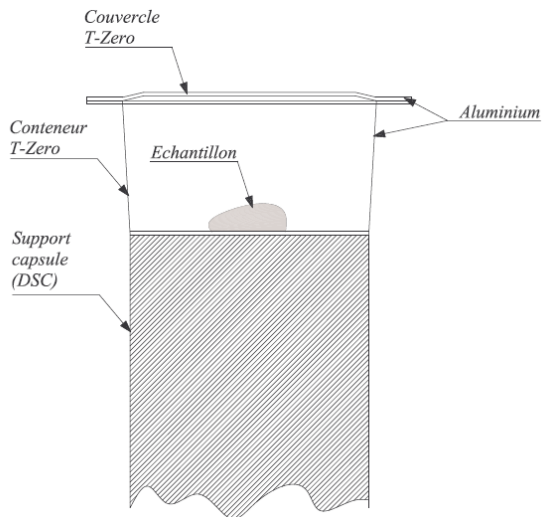


Fig.3.15. Schéma de la capsule T-Zero.



Fig.3.16. Image de la capsule de T-Zero.

Le rôle du couvercle est d'éviter une fuite de l'échantillon liquide et, simultanément, de permettre l'évacuation de toutes les vapeurs produites pendant les essais. L'échantillon n'est pas hermétiquement scellé mais le couvercle est simplement posé sur la capsule. De cette façon, les essais sont effectués à la pression atmosphérique.

Quelques tests ont été effectués en scellant hermétiquement l'échantillon, mais dans ce cas, la vaporisation était déclenchée par la perturbation mécanique induite par la rupture du couvercle (lors de la montée en température de l'échantillon, une partie de celui-ci s'est évaporé ce qui a contribué à l'augmentation de la pression au sein de la capsule jusqu'à la rupture du couvercle pour les pressions supérieures à 3 bar).

3.4.3 Cycle de température

La température du four est réglée par un système programmable selon une loi qui a généralement un comportement linéaire. Dans notre cas, le cycle de température des expériences commence avec une isotherme à 20 ° C pendant 2 minutes, le but de cette première partie est d'équilibrer l'échantillon afin d'assurer pour tous les essais une condition de départ commune (Figure 3.17).

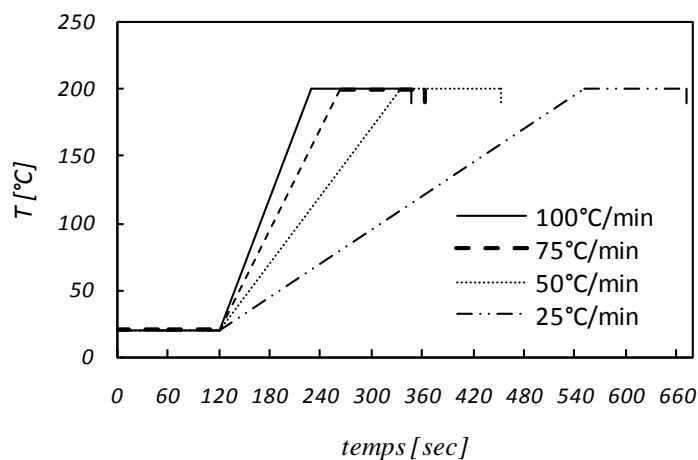


Fig.3.17 variation de la pente de la température en fonction du temps.

La deuxième partie (la section d'essai réelle) consiste en une rampe linéaire de la température jusqu'à 200 ° C et la troisième dernière partie de l'expérience consiste en une isotherme à 200 ° C pendant 2 min.

Une série de tests a été effectuée dans le but de déterminer la pente la plus efficace pour l'augmentation de la température en fonction du temps, au cours de la deuxième partie de la procédure expérimentale (section d'essai). Quatre émulsions différentes ont été testées avec quatre vitesses de chauffe : 25, 50, 75 et 100 ° C / min (100 ° C / min est la limite de la machine DSC), (Figure 3.17).

Lorsque la pente de température croît, le processus est achevé en un temps plus court. Cet effet influe sur la réponse de la DSC en termes de variation d'amplitude du thermogramme.

La Figure 3.18 montre qu'à une évolution rapide est associée une courbe qui décrit une aire allongée et mince.

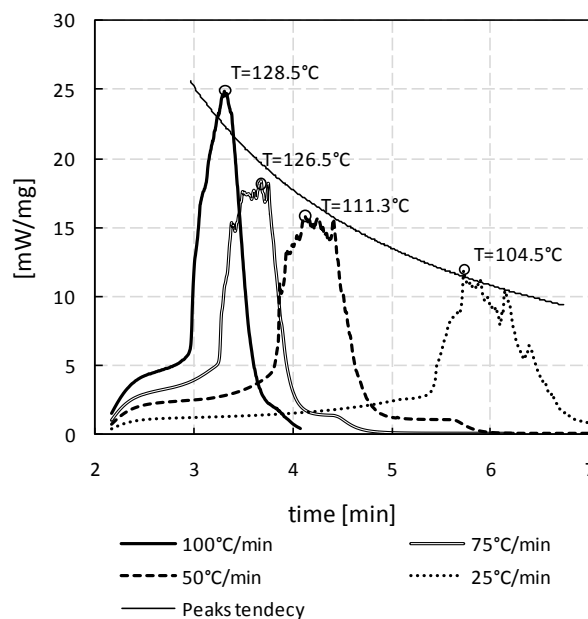


Fig.3.18 Influence de la vitesse de variation de la température pour une émulsion contenant 10% de Surfactant et 60% d'huile ($D_{32}=3,2\mu m$).

Le signal est affecté par ce facteur en termes de séparation des deux composants. En fait, dans un processus lent, les gouttelettes d'eau dispersées ont le temps de coalescer entre elles et de se séparer de la matrice d'huile. Ce phénomène se produit surtout pendant les premiers stades de l'expérience dans la zone de contact périphérique entre la gouttelette d'émulsion et la surface de la capsule. L'effet, que nous appelons *effet de bord*, est amplifié au cours de la première phase de montée en température due à la réduction de la viscosité de l'huile. Pour cette raison, la goutte s'étale en réduisant ainsi son épaisseur et en forçant les petites gouttes d'eau à entrer en contact les unes avec les autres.

L'effet de bord est clairement visible dans la séquence représentée dans la Figure 3.19. Les images sont obtenues avec un microscope et sont relatives à une émulsion chauffée à 100° C/min en utilisant une plaque chauffante adaptée, Figure 3.20.

Dans ces images est visible l'évolution au cours du temps de la structure du bord d'une goutte d'émulsion. On peut observer que les gouttelettes d'eau avec la taille la plus grande se

développent en incorporant les plus petites jusqu'à obtenir une coalescence complète. À la fin du processus de coalescence par séparation, l'eau occupe la partie la plus extérieure du bord de l'échantillon. Dans cette condition, la température de saturation à la pression atmosphérique est 100°C.

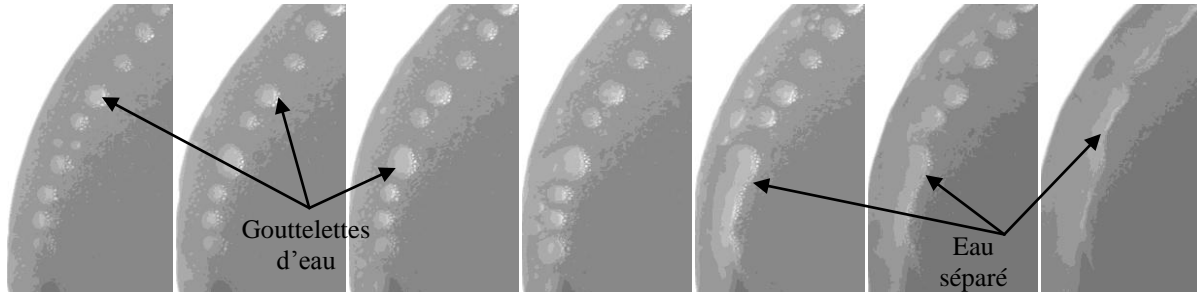


Fig.3.19. Images obtenues avec le microscope concernant l'effet de bord d'une goutte d'émulsion chauffée à 100°C/min.

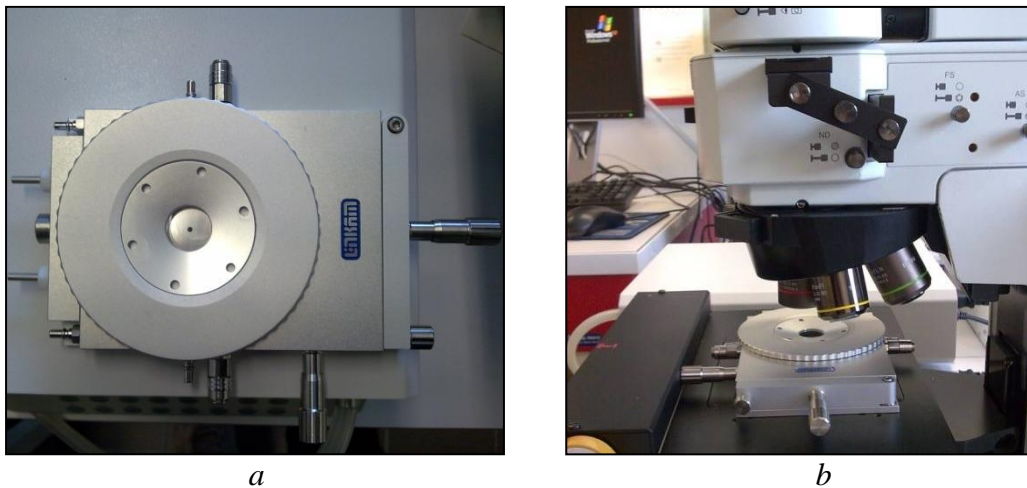


Fig.3.20. a) Micro plaque chauffante Linkam THMS 600 avec système de contrôle Linkam TMS 94 ; b) Platine chauffante couplé au microscope.

Le deuxième aspect important de cette expérience préliminaire est (comme on peut voir par la tendance des maximums dans la Figure 3.18, que le pic du thermogramme atteint la valeur la plus élevée pour la procédure la plus rapide.

Nous pouvons justifier ce phénomène en considérant que, au cours d'un processus de chauffage d'un fluide, le nombre (n) d'embryons critiques de vapeur qui peuvent se former au cours d'un intervalle de temps (dt), peut être exprimé par

$$n = J(T)Vdt \quad (3.12)$$

Considérant le taux de variation de la température définie comme suit:

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} \quad (3.13)$$

en remplaçant (3.13) dans (3.12), et en intégrant, on obtient:

$$n = V \int_{T_1=T_{sat}}^{T_2} \frac{J(T)}{\dot{T}} dT \quad (3.12)$$

L'intervalle d'intégration correspond à un état de fluide surchauffé et la température T_1 est équivalente à la température de saturation (T_{sat}). Ainsi, statistiquement, plus la vitesse de chauffe (\dot{T}) est importante, plus le nombre d'embryons critiques (n) est faible et donc la probabilité d'obtenir un état métastable importante. Formulé différemment, pour obtenir un même nombre d'embryons critiques, plus la vitesse de chauffe est importante, plus la température T_2 est élevée. Ainsi dans notre cas, la vitesse de chauffe la plus élevée possible nous permettra théoriquement d'atteindre le degré de métastabilité ($T_{microexplosion}-T_{sat}$) le plus grand. À la lumière de ces considérations, nous avons choisi une augmentation linéaire de la température de $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4.4 Evaluation de la masse de l'échantillon

Les derniers tests préliminaires ont été effectués pour définir la quantité optimale de masse de l'échantillon à charger dans la capsule pour obtenir des thermogrammes exploitables. Les mêmes émulsions du paragraphe précédent ont été testées avec des masses variant entre un minimum moyenné de $3,73$ et un maximum de 15 mg .

Les thermogrammes montrent que la meilleure solution est obtenue avec un échantillon dont la masse se situe dans une gamme de 10 à 12 mg à $100^\circ\text{C}/\text{min}$, Figure 3.21.

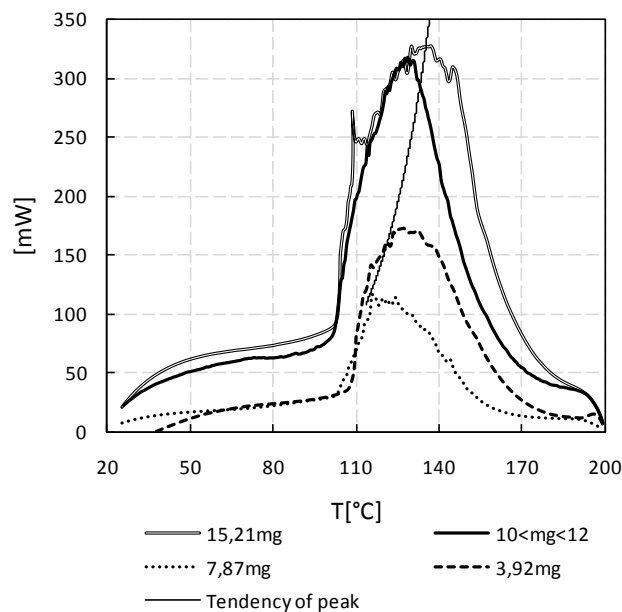


Fig.3.21 Influence de variation de la masse pour une émulsion contenant 10% de Surfactant et 60% d'huile ($D_{32}=3,2\mu\text{m}$).

Dans le cas de petite masse, la coalescence des gouttelettes d'eau dispersées, induite par l'effet de bord, est très important par rapport au volume total testé. Le thermogramme obtenu d'une expérience affectée par une telle séparation huile-eau, est traduit par un signal très faible et inexploitable raison de l'évaporation progressive de l'eau. Le même problème, se produit en doublant la masse. Autrement, une masse trop importante de l'échantillon (environ 15mg) induit des effets de vaporisation de l'eau trop vigoureux. Pour cette raison la capsule a la tendance à se

déplacer sur son plateau chauffant et l'échantillon sort de la capsule. Le signal résultant est aléatoire et non reproductible.

Nous adopterons une masse d'échantillon de $10-12\text{mg}$ pour la suite de ce travail.

3.5 Résultats

Avant la présentation des résultats, nous proposons un bref résumé des caractéristiques et des objectifs de ces essais expérimentaux.

L'analyse thermique différentielle (DSC) permet d'obtenir des thermogrammes où le flux de chaleur est mis en fonction de la température et/ou du temps. De cette façon, on obtient l'évolution de l'énergie impliquée au cours du programme de température imposé. Lorsque l'objectif de l'expérience est l'étude du processus de vaporisation d'un liquide, la température d'ébullition est univoquement associée au pic du signal en raison de la nature endothermique du phénomène.

Dans le domaine des émulsions d'eau dans l'huile, les résultats peuvent être affectés par la polydispersion des gouttelettes d'eau, inhérente à la fabrication. Cette limite réduit la fiabilité des résultats et impose une approche statistique des données expérimentales. La température à laquelle est associée une taille de gouttelettes dispersées d'eau, représente la température la plus probable à laquelle les gouttelettes, ayant la taille la plus probable, changeant de phase.

Une remarque importante concerne le taux de chauffe choisi. En effet, dans le cas d'analyse classique reposant sur des mesures de DSC, comme la mesure de la capacité calorifique à pression constante (C_p) d'une substance, la variation de température est de l'ordre de quelques degrés par minute ($\dot{T} \leq 10^\circ\text{C}$). En effet, le résultat quantitatif précis requiert un suivi parfait de la consigne par l'appareil. Dans notre cas, la nécessité d'une vitesse de chauffe très élevée ($\dot{T} \approx 100^\circ\text{C}/\text{min}$) rend imprécise la connaissance de la température réelle de l'échantillon. Cependant, le nombre important de mesures réalisées par émulsion (25 tests) associé à la constance dans la masse de l'échantillon ($10\text{ mg} \leq m_{\text{échantillon}} \leq 12\text{ mg}$) nous permettra d'analyser qualitativement le phénomène de micro-explosion, et plus particulièrement l'influence de la granulométrie de l'eau dispersée, d'une émulsion à l'autre.

3.5.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental prévoit les étapes dans l'ordre présenté dans le Tableau 3.5.

Chaque émulsion sélectionnée a été testée 25 fois pour obtenir une base de données suffisamment importante pour un traitement statistique. La limite de 25 tests est imposée par la stabilité de certaines émulsions qui ne dépassent pas 4 heures.

Les échantillons sont placés à l'intérieur de la capsule au moyen de seringues avec des aiguilles assez grandes pour ne pas modifier la structure interne de l'émulsion.

La mesure des masses des échantillons est obtenue en utilisant une balance de précision avec une sensibilité de 10^{-5}g .

<i>Activité</i>	<i>Moyen</i>	<i>Fonctionnalité</i>
<i>Réalisation de l'émulsion</i>	<i>Mélangeur</i>	<i>Iso-eau (30%)- Huile de tournesol- Span 83</i>
		<i>400 tr/min pour 60 sec</i>
<i>Caractérisation de la taille des gouttelettes d'eau dispersées</i>	<i>Microscope</i>	<i>D₃₂</i>
		<i>D(P_{max})</i>
<i>Analyse thermique différentielle</i>	<i>DSC</i>	<i>Capsule Tzero non fermé hermétiquement</i>
		<i>Masse de l'échantillon 10<M<12 mg</i>
		<i>Vitesse de chauffe 100°C/min</i>
<i>Post-traitement du signal</i>	<i>Thermogramme</i>	<i>Thermogrammes moyennés</i>
		<i>Extrapolation de la T maximale</i>

Tab.3.5 Résumé du protocole expérimental.

Tous les thermogrammes sont interpolés pour chaque température (et temps) et la valeur du flux de chaleur, ayant une densité de probabilité d'exister maximale, est prise en compte. La procédure d'extrapolation du thermogramme moyen est décrite dans la Figure 3.22.

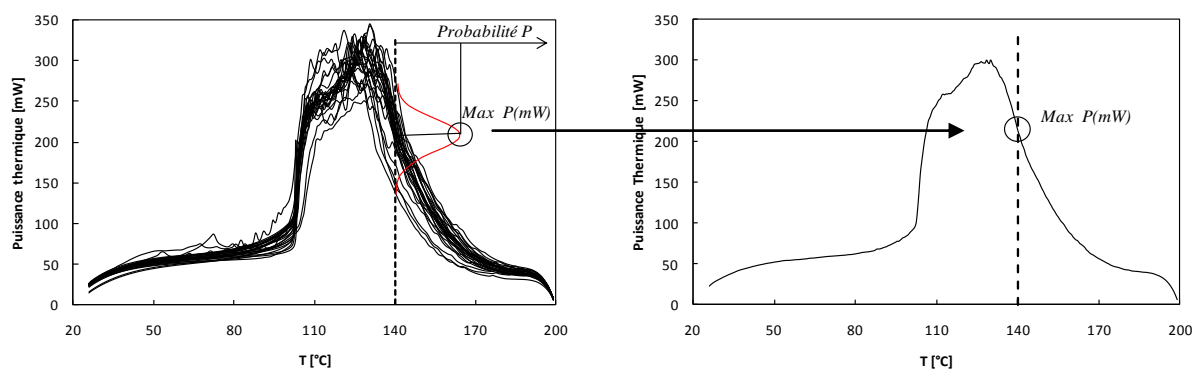


Fig.3.22. Procédure d'extrapolation du thermogramme moyen pour 25 signaux obtenus à partir d'une émulsion contenant 5% de Surfactant et 65% d'huile ($D_{32}=9,03\mu\text{m}$).

3.5.2 Relation entre T_{vap} et r_{eau}

Le résultat est un ensemble de 7 thermogrammes moyennés (Figure 3.23)

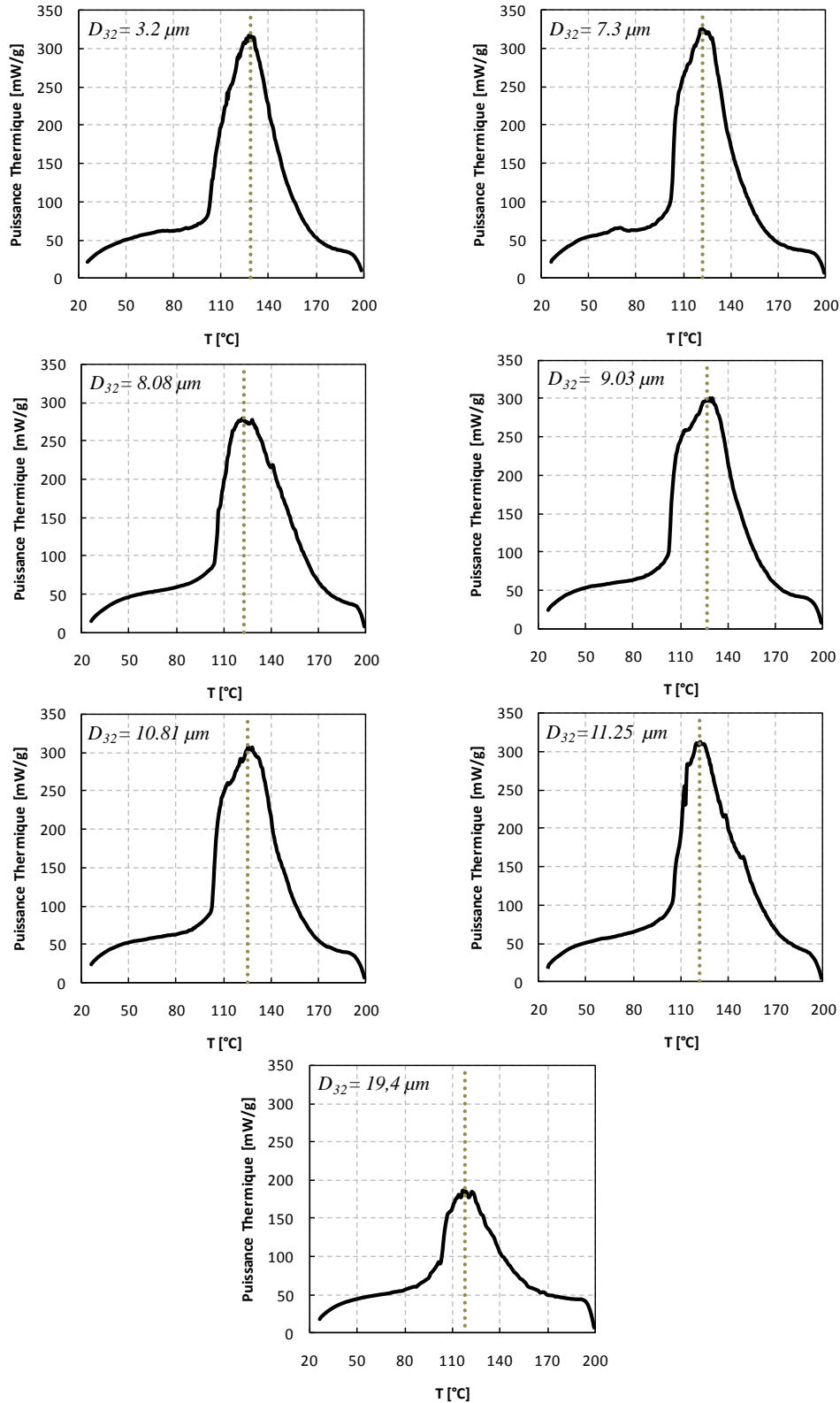


Fig.3.23 Thermogrammes moyennés des sept émulsions iso-eau.

Le thermogramme, représentant le comportement de l'émulsion testée, peut être interprété comme une série d'événements discrets dont chacun définit le flux de chaleur correspondant à la transformation liquide-vapeur d'une sphère d'eau d'une certaine taille. Dans cette hypothèse, le pic du thermogramme nous donne la température à laquelle les gouttelettes d'eau, dont le diamètre est le plus statistiquement probable, se sont vaporisées. Les températures moyennées sont associées au rayon des gouttelettes d'eau dispersées (Figure 3.24).

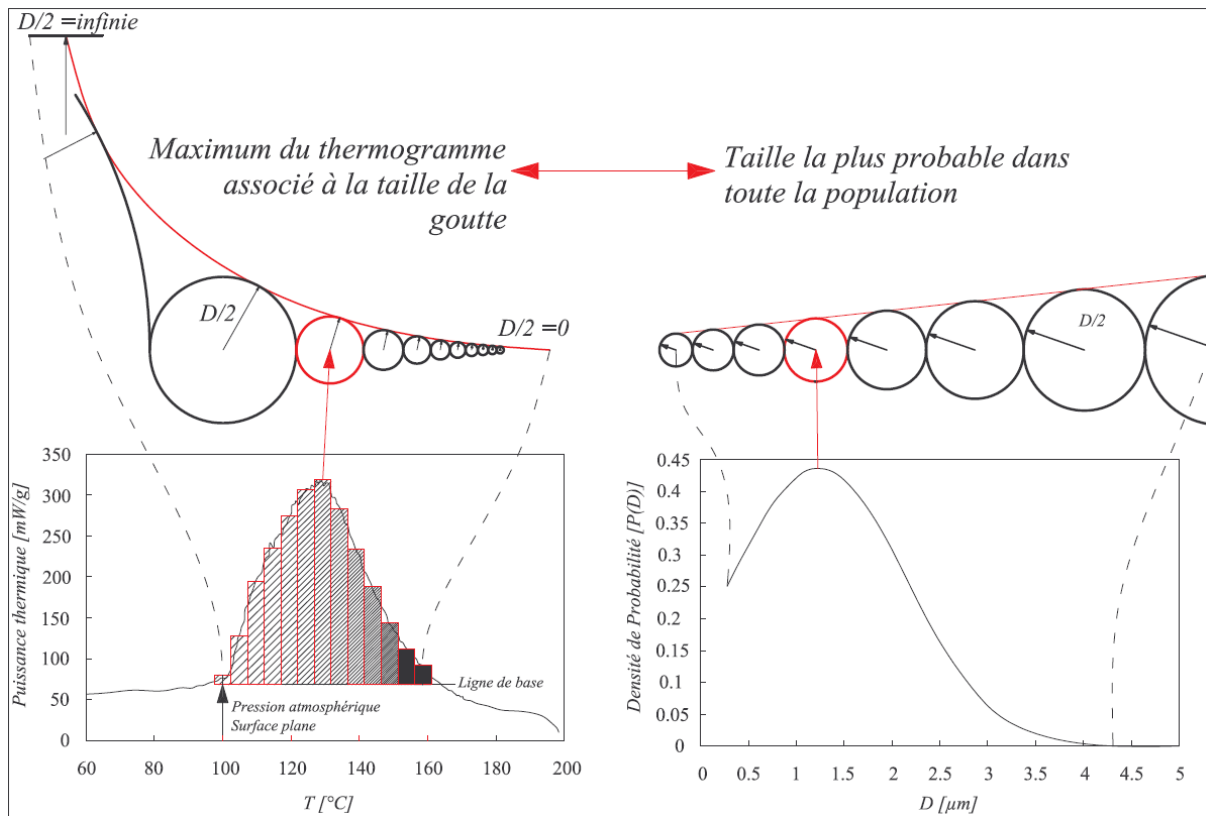


Fig.3.24. Relation entre la température de changement de phase des gouttelettes d'eau dispersées et le diamètre le plus probable.

Le graphique de la Figure 3.25, montre le modèle théorique décrivant la température de saturation de l'eau en fonction du rayon des gouttelettes (comme déjà vu dans le paragraphe 3.3.1). On peut voir qu'entre la théorie et les données expérimentales il y a une différence de température notable. Cette différence (de l'ordre de 5°C pour les gouttes d'un rayon plus grand et 10°C pour les plus petites) est justifiée en considérant les valeurs, situées dans la partie droite de la courbe théorique, comme le signe d'un état métastable de l'eau. Nous pouvons en déduire que le degré de métastabilité augmente lorsque la taille des gouttelettes se réduit.

La taille de la goutte peut être considérée comme liée au niveau de surchauffe par rapport à deux facteurs. Le premier facteur concerne le volume de liquide considéré. En effet, la possibilité d'avoir des sites de nucléation hétérogène, fournies par la présence d'impuretés et/ou des gaz dissous dans le fluide, augmente avec le volume considéré. En outre, du point de vue cinétique, la théorie classique de nucléation dit que le taux de nucléation (J) est directement proportionnelle à la masse d'eau considérée (N_l) (voir eq.1.27, Paragraphe 1.3.4).

Le deuxième facteur est lié à la surface de la goutte d'eau. Une goutte d'une taille importante a une grande surface de l'interface huile-eau. L'interface est considérée, dans le cas des émulsions, comme le site de nucléation hétérogène le plus probable en raison des effets de tension superficielle des deux fluides (voir Paragraphe 1.3.4).

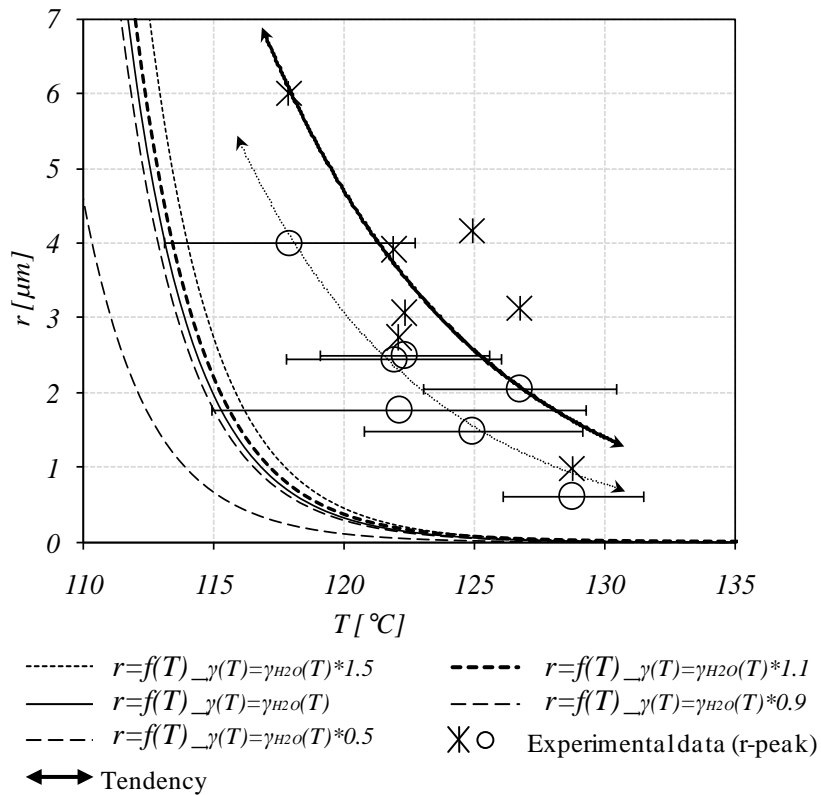


Fig.3.25. Les données expérimentales présentées $r=f(T)$, sont référés aux diamètres les plus probables (○) et aux diamètres des gouttes ayant le volume des plus probables (✕).

Ces effets peuvent proroger l'état métastable pour une gouttelette petite ou vice-versa le réduire pour une grande, Figure 3.26.

Il faut noter que l'effet de l'augmentation de la tension superficielle sur la courbe binodal est relativement faible par rapport au degré de métastabilité obtenu (Figure 3.25). C'est-à-dire, si on cherche de faire varier les forces agissant sur l'interface huile-eau (en utilisant un surfactant avec un HLB plus petit), on n'obtient pas des variations importantes des températures de surchauffe.

Une approche du point de vue des énergies mises en jeu pendant les expériences mérite une attention. L'intégration dans le temps de la puissance thermique spécifique obtenue dans les thermogrammes, nous donne la possibilité d'évaluer l'évolution de l'énergie spécifique (en masse) au cours de l'échelle temporelle (temps) et/ou thermique (température) de l'échantillon.

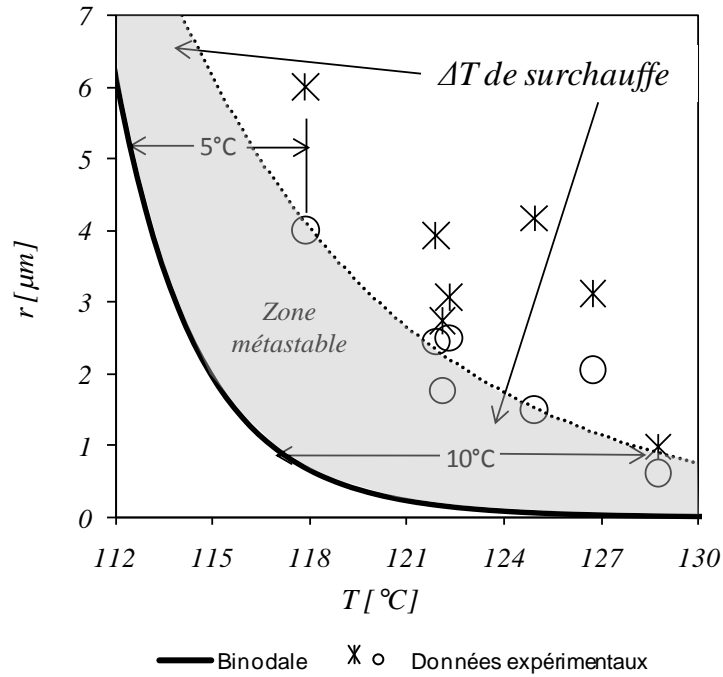


Fig.3.26. Zone de métastabilité et surchauffe (la binodal est définie par l'eq.3.9).

L'évolution de l'énergie spécifique (E_s) est normalisée selon l'équation (3.13).

$$E_s(T) = \int_{T=100^{\circ}\text{C}}^T \frac{h(T)}{M} dT \quad (3.13)$$

Où M représente la masse de l'échantillon.

De cette façon, l'énergie prise en compte ne tient compte que des effets observés au-delà de 100°C . La Figure 3.27 montre l'évolution de (E_s) tracée en fonction de la température (T).

Nous pouvons noter que le coût énergétique du processus de vaporisation ne joue aucun rôle discriminant dans la caractérisation de l'émulsion. Comme on peut voir (Figure 3.27), l'évolution de l'énergie au cours des expériences est presque la même pour toutes les émulsions testées et il est complètement indépendant du D_{32} de l'eau. Juste l'émulsion $D_{32} = 19.4 \mu\text{m}$ s'écarte légèrement des autres en raison de l'effet de coalescence élevée pendant les essais.

La seule différence entre les courbes est la position du point d'inflexion qui correspond au flux de chaleur maximal. Ce résultat est la preuve que l'énergie spécifique nécessaire à la transformation de phase de l'eau reste quasiment inchangée.

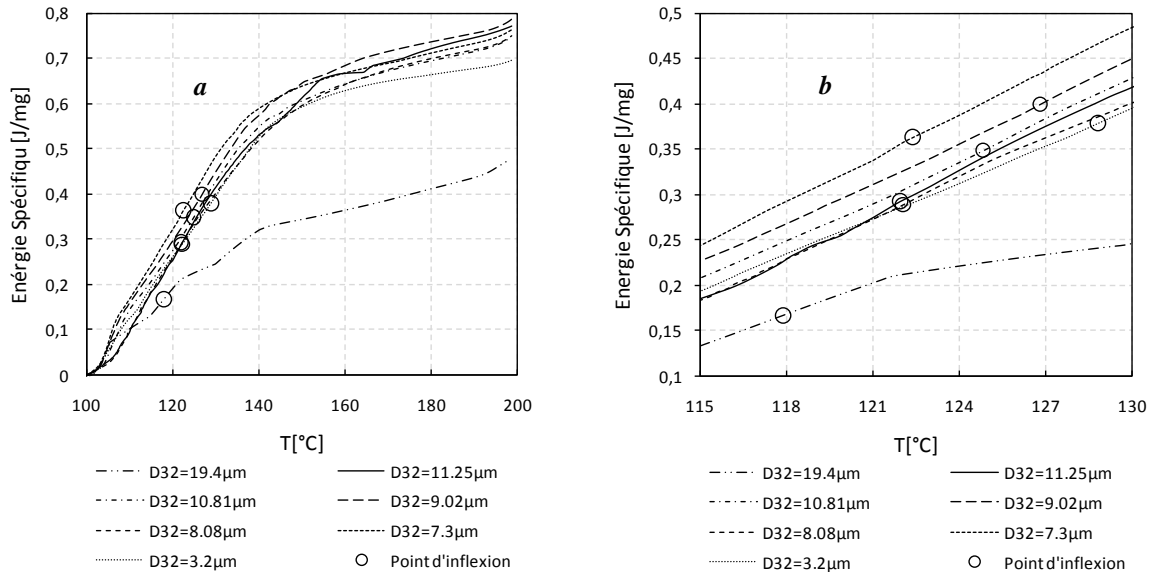


Fig.3.27. a) Evolution de l'énergie en fonction de la température de l'échantillon. b) : Mise en évidence de la température au point d'inflexion

3.5.3 Considération théorique

En ce qui concerne le degré global de métastabilité souligné dans les résultats du paragraphe précédent, une procédure de mise à l'échelle théorique est effectuée pour obtenir la limite spinodal d'une goutte d'eau sphérique en fonction de son rayon à la pression extérieure constante (pression atmosphérique).

Contrairement à la binodal en fonction de la variation du rayon (eq.3.9), la littérature n'offre pas de formulation qui relie le rayon avec la limite spinodal. Afin de formuler cette relation, il est nécessaire de se référer à une équation d'état qui inclut la possibilité d'imposer la condition de limite de stabilité. La littérature propose généralement deux modèles bien connus: Van der Waals et Bertelot. Nous considérons dans notre cas le modèle de Van der Waals.

L'équation de Van der Waals peut être exprimée sous forme réduite selon l'équation

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right)\left(\hat{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{3}{8}\hat{T} \quad (3.14)$$

Où les symboles $\hat{P}, \hat{T}, \hat{V}$ représentent le rapport entre la grandeur physique considérée et sa valeur dans la condition critique (c) [59].

La condition limite d'existence de l'état métastable est connue par : $[(\partial P)/(\partial V)]_T=0$. L'application de cette condition à l'équation (3.14) conduit à

$$\hat{P} = \frac{(3\hat{V} - 2)}{\hat{V}^3}. \quad (3.15)$$

En remplaçant la condition de la limite de stabilité (3.15) dans la (3.14), on obtient une équation du second degré en \hat{V} , le but étant d'obtenir une équation en \hat{P}, \hat{T} , en éliminant \hat{V} .

$$(3\hat{V} - 1)^2 \hat{P} - (3\hat{V} - 1)4\hat{T} + 4\hat{T} = 0 \quad (3.16)$$

Sur les deux racines réelles obtenues, selon l'exigence que pour $\hat{P} = 0 \rightarrow \hat{V} = 2/3$, on retient

$$\hat{V} = \frac{1}{3} + \frac{2\hat{T}}{3\hat{P}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\hat{P}}{\hat{T}}} \right) \quad (3.17)$$

En substituant dans l'équation (3.15) la valeur de \hat{V} obtenue dans (3.17) on obtient une équation non linéaire \hat{P}, \hat{T}

$$\frac{\hat{P}}{27} \left[1 + \frac{2\hat{T}}{\hat{P}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\hat{P}}{\hat{T}}} \right) \right]^3 - \frac{2\hat{T}}{\hat{P}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\hat{P}}{\hat{T}}} \right) + 1 = 0 \quad (3.18)$$

En substituant les variables indiquées, selon les valeurs correspondantes à la condition critique, et en utilisant l'équation de Young-Laplace dans les conditions fixées au paragraphe 3.3.1 (eq. 3.8),

$$\begin{cases} \hat{P} = \frac{P}{P_C} \\ \hat{T} = \frac{T}{T_C} \\ P = P_{atm} + \frac{2\gamma(T)}{r} \end{cases} \quad (3.19)$$

De cette façon, nous obtenons le lieu des points décrivant la limite de métastabilité (spinodale) d'un fluide pur (l'eau dans notre cas) en fonction du rayon à une pression extérieure arbitraire constante (la pression atmosphérique), Figure 3.28.

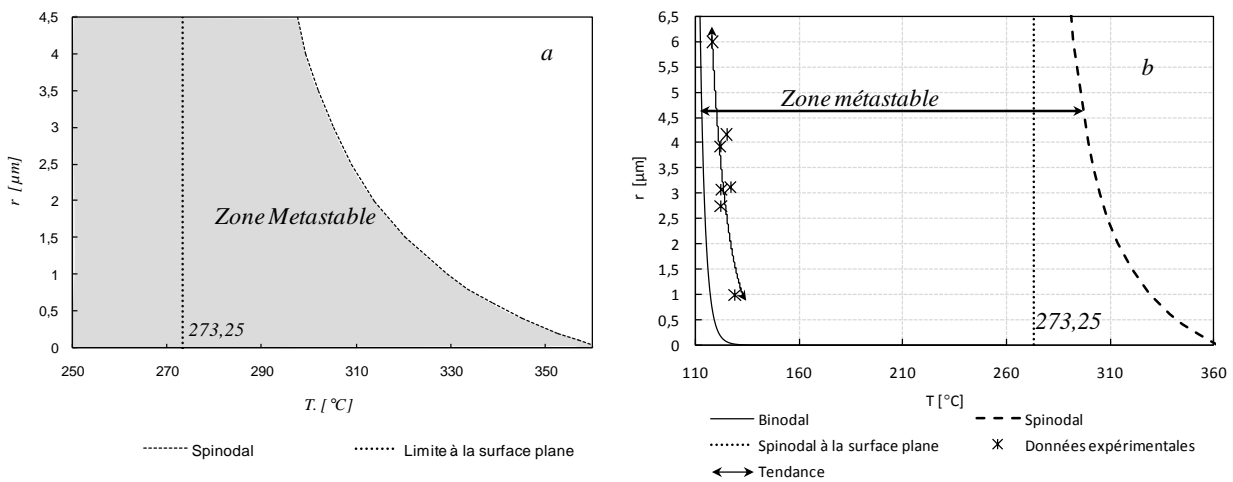


Fig.3.28. a) Evolution de la limite spinodal en fonction du rayon de la goutte de l'eau et zone de métastabilité. b) Zone métastable et résultats expérimentaux.

Les valeurs réelles correspondant aux extrêmes de la relation (3.18) sont définies selon deux conditions aux limites : a) rayon infini ($r=\infty$), qui correspond à une surface plane ; b) rayon qui tend vers zéro ($r\rightarrow 0$).

a) $r=\infty$ correspond à une surface plane à la pression atmosphérique. Dans ce cas, on constate que

$$\hat{P} = \frac{P_{atm}}{P_C} \quad (3.20)$$

et l'équation (3.18) est vérifiée pour $T_{r=\infty} = 546.4 K = 273.25^\circ C$.

Cette valeur est mise en évidence dans le travail de Law [59] et il représente la température maximale absolue à laquelle l'eau peut exister sous forme liquide à pression atmosphérique dans une surface plane. Le ΔT de surchauffe correspondant est de $173.25^\circ C$.

b) $r\rightarrow 0$. Pour des très petites valeurs du rayon, le terme $\gamma(T)/r$, qui apparaît dans les (3.19), a tendance à diverger vers des valeurs infiniment grandes. Car la limite supérieure de l'existence de l'eau à l'état liquide est représentée par les états critiques, nous pouvons affirmer que, à un rayon qui tend vers zéro, correspond une pression $P = P_C$:

$$\lim_{r\rightarrow 0} P = \lim_{r\rightarrow 0} P_{atm} + \frac{2\gamma(T)}{r} = P_C \quad (3.21)$$

Dans ce cas, l'équation (3.18) est vérifiée par $\hat{T} = 1 \rightarrow T = T_C = 374^\circ C$.

En comparant le lieu des points décrits par les deux courbes (Binodale et Spinodale) dans la Figure 3.28b, nous pouvons reconnaître la zone de métastabilité dans laquelle peut vivre théoriquement l'eau pure.

Les résultats obtenus par la DSC sont situés sur le côté gauche de la Figure 3.28b près de la spinodal.

À la lumière de ces considérations, on peut dire que le niveau de métastabilité obtenu est relativement petit par rapport à la valeur théoriquement possible. Pour définir le degré maximal de métastabilité obtenu, nous nous référons à l'émulsion qui a la plus fine dispersion de gouttelettes d'eau ($D_{32}=3.2\mu m$; $D(P_{max})=1.2\mu m$). Dans ce cas, le degré de métastabilité (Met) est :

$$Met = \frac{[T_{exp}(r = 1.2\mu m) - T_{binod}(r = 1.2\mu m)]}{[T_{spinod}(r = 1.2\mu m) - T_{binod}(r = 1.2\mu m)]} = 0.06 \quad (3.22)$$

Le degré de métastabilité obtenu est donc 6% ($M=6\%$) ou plus.

3.6 Conclusion

Les températures de vaporisation de l'eau dans les émulsions d'eau dans l'huile sont expérimentalement étudiées en utilisant la technique de la calorimétrie différentielle (DSC). Le but de cette partie est de montrer la relation existant entre la température de vaporisation et les caractéristiques de la dispersion de gouttelettes d'eau.

7 émulsions "Iso-eau" ont été testées. Les résultats, traités par une méthode statistique, montrent un bon accord avec la théorie en termes de tendance : en réduisant la taille des gouttelettes dispersées nous obtenons à des températures de vaporisation plus élevées.

Un certain degré de métastabilité (6%), inclus dans une plage de surchauffe comprise entre 5 et 10 ° C, a été détecté.

La tendance observée dans cette phase expérimentale justifie qualitativement les résultats obtenus dans l'étude présentée dans le Chapitre 2. En fait, la condition optimale obtenue dans la phase expérimentale précédente, est atteinte en réduisant progressivement la taille des gouttelettes d'eau dispersées. A une population finement dispersée correspond une température élevée de micro-explosion. Pendant ce temps nécessaire pour atteindre ces conditions on peut donc assister à des changements morphologiques à l'intérieur de la goutte d'émulsion (coalescence) qui produisent une micro-explosion de plus ou moins bonne qualité.

Chapitre 4 : Etude de la température de la goutte d'émulsion pendant l'effet Leidenfrost.

Cette dernière partie de la thèse vise à étudier "l'histoire thermique" de la gouttelette depuis sa pose sur la plaque chauffante jusqu'à la micro-explosion. Elle apportera des informations complémentaires aux résultats obtenus afin d'aider à comprendre les processus menant à une micro-explosion optimale.

La technique de mesure expérimentale consiste à mesurer le signal (mV) de sortie d'un thermocouple de type K (Chrome-Allumel) dont la jonction chaude, est immergée dans la goutte d'émulsion qui lévite sur sa propre vapeur grâce à l'effet Leidenfrost, (de façon similaire aux essais effectués dans le Chapitre 2). Le signal du thermocouple est accompagné par l'acquisition synchronisée des images de la goutte à haute fréquence ($50kHz$). Ces images ont été obtenues par le système d'acquisition présenté dans le Chapitre 2.

4.1 Equipement expérimental

Le montage expérimental se compose de trois éléments principaux:

- le système d'acquisition de la température (Thermocouple)
- le système d'acquisition d'images
- le système de synchronisation

4.1.1 Système d'acquisition de la température

Caractéristiques générales

Le thermocouple utilisé est de type *K*. Ce type de capteur est fabriqué avec deux conducteurs composés différents alliages à savoir le nickel-chrome (chromel) et le nickel-aluminium (alumel). Il se caractérise par sa large plage de températures mesurables (de -200 à 1300 °C). La sensibilité de ce thermocouple est en moyenne de $41\mu V/^\circ C$. Les deux conducteurs sont placés dans un tube de protection en alumine et la soudure chaude dépasse le tube de protection de 2mm.

Les soudures froides, disposées selon le schéma de la Figure 4.1, sont laissés à la température ambiante qui sera prise comme température de référence.

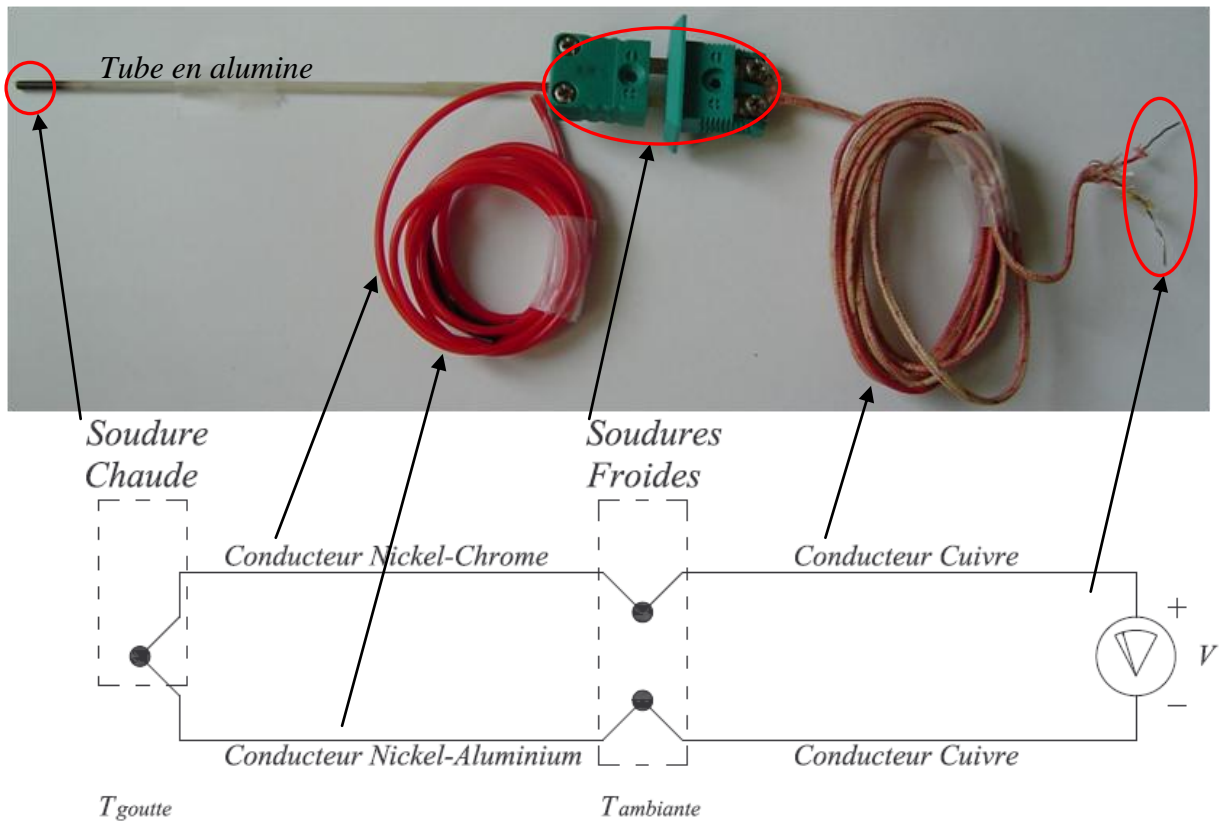


Fig.4.1. Image et schéma du circuit du thermocouple réalisé au laboratoire LTN.

Filtre passe-bas

Le signal du thermocouple, qui est lu par un oscilloscope, est pollué par un "bruit de fond" donné par l'interférence du système avec l'environnement. Pour cette raison, il est nécessaire d'introduire un filtre passe-bas. Le filtre a été construit en utilisant la résistance du thermocouple (216Ω) et un condensateur ($10\mu F$) positionnés selon le schéma équivalente de la Figure 4.2.

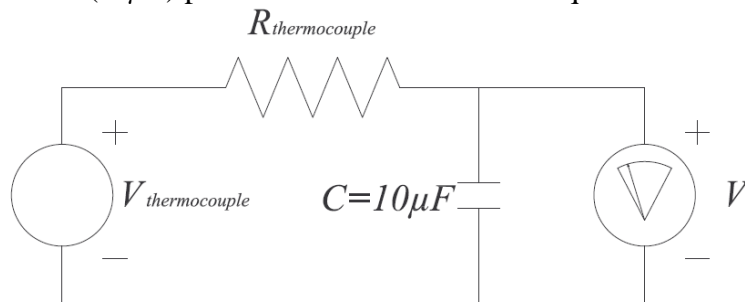


Fig.4.2. Schéma du filtre passe bas.

Il en résulte une fréquence de coupure donnée par la formule :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} = 73\text{Hz} \quad (4.1)$$

Le signal ainsi obtenu est suffisamment exploitable.

L'étalonnage du thermocouple

Le thermocouple a été étalonné en comparant les mesures des températures obtenues à l'aide d'un lecteur numérique de thermocouple et la lecture simultanée du signal exprimée en V lu par l'oscilloscope.

La température de la jonction froide est de $18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, soit une tension de 0.48mV . Les résultats de l'étalonnage et la loi linéaire du thermocouple sont présentés dans la Figure 4.3.

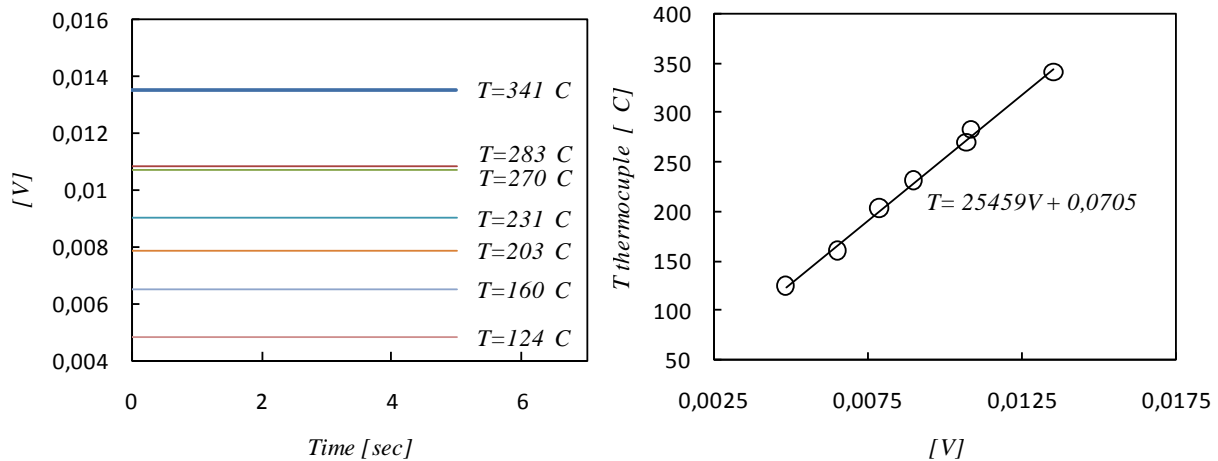


Fig.4.3. Etalonnage du thermocouple.

Positionnement du thermocouple

Le thermocouple peut être positionné précisément grâce à système de déplacement micrométrique avec trois degrés de liberté dans les directions des axes X, Y, Z.

4.1.2 Système d'acquisition des images

Les images sont acquises en utilisant le même système présenté dans le Chapitre 2 (camera rapide High Speed Quick Star 6 de LaVision). Les différences par rapport aux techniques précédemment utilisées sont:

- ✓ La technique de photographie
- ✓ Le grossissement

Technique de photographie.

La technique photographique utilisée est appelée ombroscopie (*Shadowgraphie*). Dans ce cas, contrairement à la disposition la plus couramment utilisée, l'objet photographié est situé entre la caméra et la source de lumière, elle-même placée derrière un corps semi-transparent. De cette façon, sur les images obtenues, nous pouvons voir les ombres projetées par les corps opaques ne permettant pas à la lumière d'atteindre la partie sensible de la caméra.

La source de lumière est composée d'un spot halogène de 50W placé à 55mm du plan de mise au point. La lumière émise est filtrée à travers un corps semi-opaque de 2mm d'épaisseur qui vise à homogénéiser et à diffuser la source.

Cette technique permet d'atteindre des fréquences élevées d'acquisition ($50kHz$) et / ou des grossissements très importants, grâce à une modulation appropriée de la puissance du spot halogène.

Un schéma du système est illustré ci-dessous (Figure 4.4).

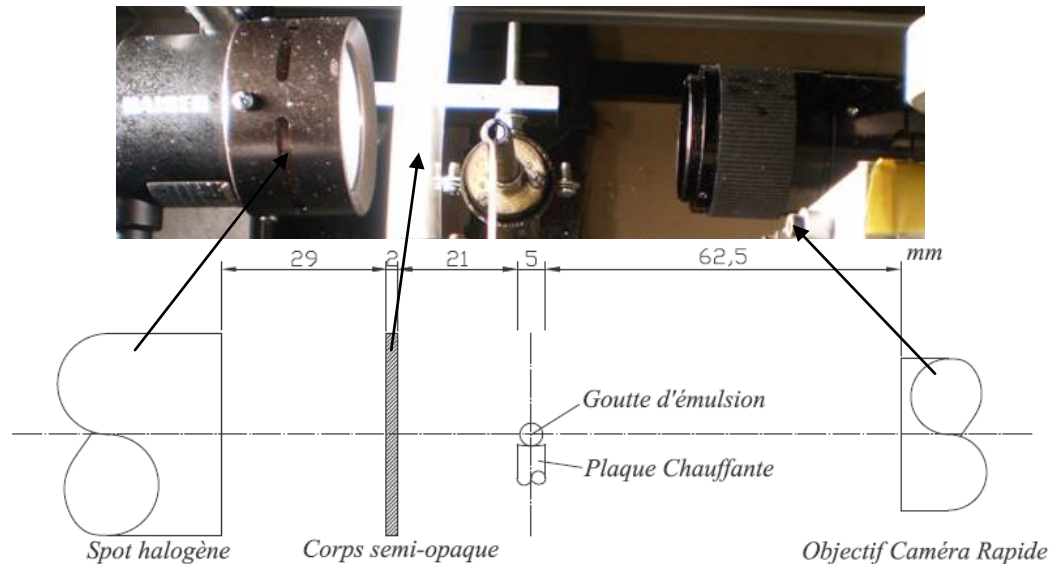


Fig.4.4. Schéma de la technique d'ombroscopie utilisée.

Grossissement

La source de lumière permet d'utiliser des objectifs particulièrement longs, capable de grand grossissement. Dans notre cas nous avons utilisé un objectif type 12x Zoom Lens System (LaVision).

La configuration utilisée est l'A2X (ANNEXE C). Dans cette configuration, il est possible d'obtenir un grossissement jusqu'à 14 fois avec une résolution allant jusqu'à $2\mu m$ et une profondeur de champ de mise au point qui varie entre 3 et 0,1 mm.

4.1.3 Synchronisation

Le système d'acquisition des images est synchronisé avec le thermocouple. Le "trigger" de la camera rapide peut enregistrer des images dans un cycle continu (mode : arrêt à la dernière image). Lorsque le phénomène à observer se produit, l'acquisition est déclenchée et les images précédentes au signal sont stockées dans la mémoire.

Le signal de départ est donc envoyé au canal CH2 de l'oscilloscope grâce à la sortie *Trigger-out* disponible dans le système de contrôle de la caméra. Le signal généré par le contrôleur arrive à l'oscilloscope et déclenche l'acquisition du signal qui vient du thermocouple sur le canal CH1.

L'oscilloscope est programmé pour stocker le signal d'une durée totale de 8 secondes : 4 s avant et 4 s après le déclenchement de l'acquisition de la camera rapide. Un schéma du système de déclenchement est présenté sur la Figure 4.5.

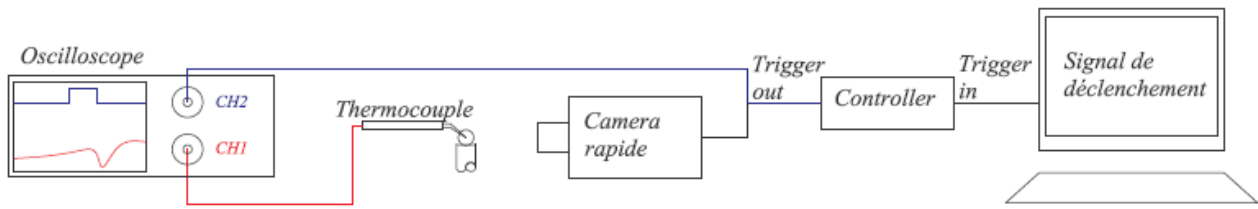


Fig.4.5. Schéma des connexions pour le déclenchement de l'acquisition.

Une représentation globale du montage expérimental est représentée dans la Figure 4.6.

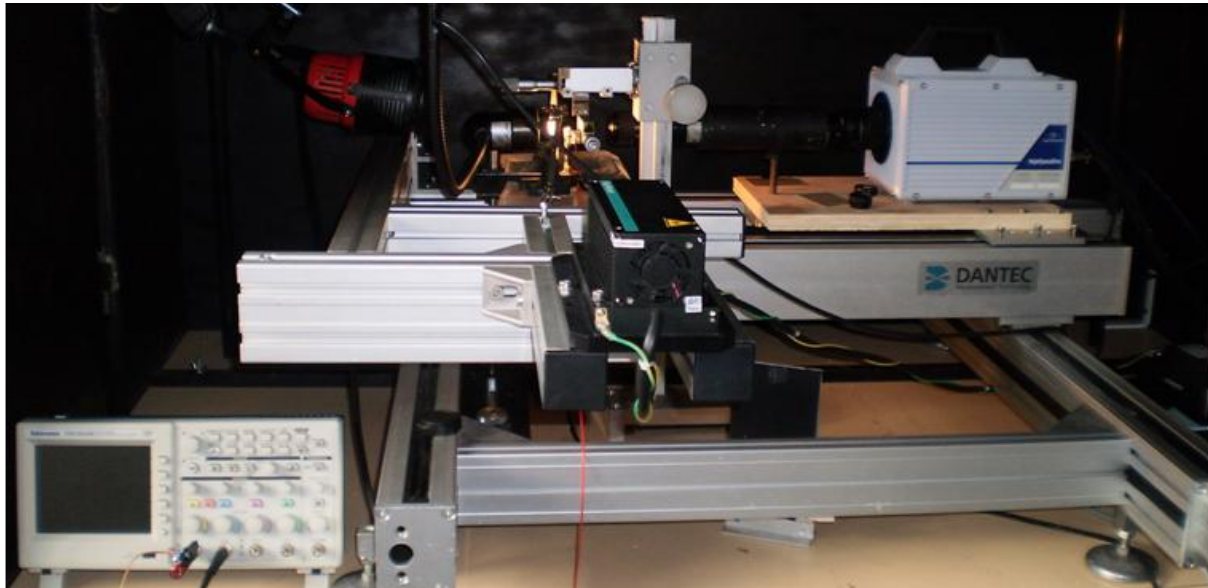


Fig.4.6. Appareil expérimental.

4.2 Résultats

La température de la plaque, lors des essais expérimentaux, a été gardée la même que celle des cas présentées dans le Chapitre 2, $T_{\text{plaque}}=363^{\circ}\text{C}$. Toutes les détails ont été donnés dans la section 2.3.

Dans ces tests, seules trois des émulsions étudiées dans les chapitres précédents, ont été sélectionnés (Tableau 4.1).

	Composant en masse [%]			Taille moyenne
	Huile	Surfactant	Eau	D_{32H2O} [μm]
<i>Très fine</i>	60	10	30	2 - 4
<i>Optimale</i>	65	5	30	5 - 9
<i>Grossière</i>	67,5	2,5	30	17 - 20

Tab.4.1. Caractéristiques des émulsions testées.

Ces émulsions sont considérées comme les plus représentatives en regard des résultats de Chapitre 2, à savoir :

- 1) L'émulsion la plus finement dispersée réalisable compte tenu du diagramme de stabilité (Figure 2.3)
- 2) L'émulsion correspondant à la fragmentation optimale obtenue dans le chapitre 2. (Figure 2.32)
- 3) L'émulsion la moins stable caractérisée par la taille des gouttes dispersées la plus grande.

Les essais expérimentaux

Une fois que la plaque atteint sa température de consigne et que le système d'acquisition d'image est prêt à être lancé, une goutte d'émulsion est placée sur la section d'essai au moyen d'une seringue (aiguille 0,4 mm de diamètre). Après un temps de latence variable sur la surface chaude, la micro-explosion survient. Le bruit généré par les micro-explosions est le signal qui nous fait démarrer l'enregistrement du signal du thermocouple (l'acquisition est en continue, mais l'enregistrement du signal nécessite un ordre externe). A partir de ce moment, les images de l'évolution de la goutte sont enregistrées pendant une durée comprise entre 0,4 et 0,8 secondes avant le moment du déclenchement.

Dans le même temps, l'oscilloscope enregistre le signal pendant une durée de 4 secondes avant le moment du déclenchement et 4 secondes après. Le signal obtenu par le thermocouple est présenté sur la Figure 4.7.

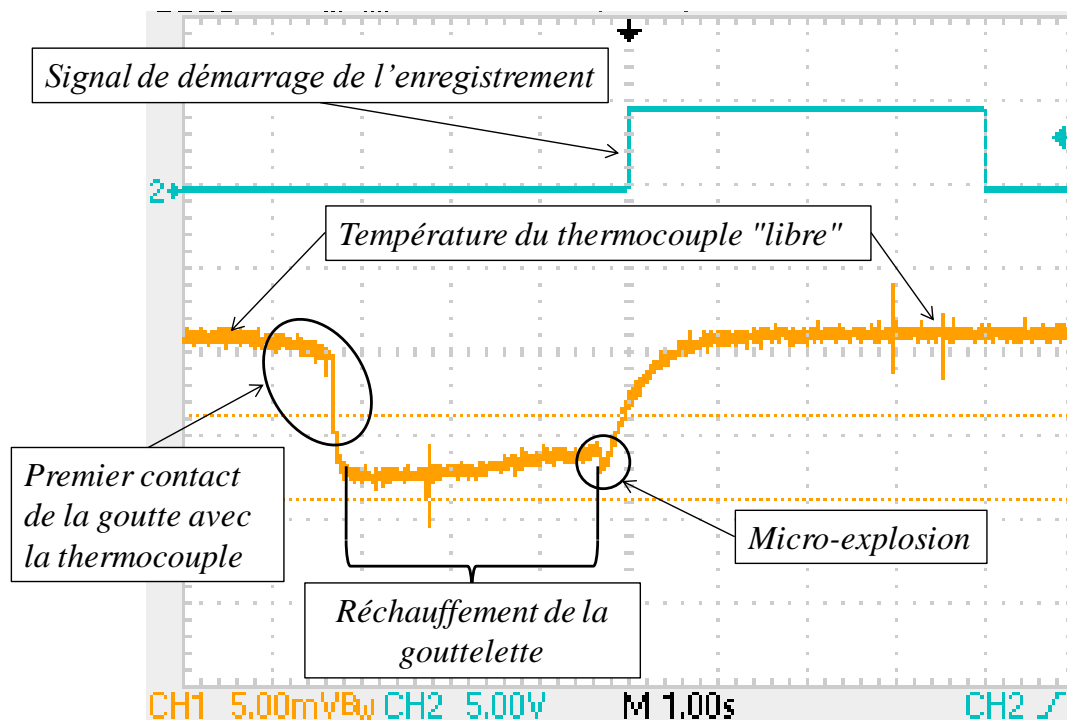


Fig.4.7. Signal enregistré par l'oscilloscope lors des essais expérimentaux.

Dans cette figure, nous observons la variation de la différence de tension (ΔV), entre la jonction chaude et la jonction froide du thermocouple, en fonction du temps.

Ce signal est ensuite traduit en température en utilisant la formule indiquée ci-dessous:

$$\Delta T = a\Delta V \quad (2.4)$$

Ou :

- $\Delta T = T_{mesurée} - T_{référence}$ correspond à la différence de température entre la soudure chaude (la température mesurée) et la jonction froide (température de référence $T_{référence}=18.5^{\circ}C$) ;
- $\Delta V = V_{mesurée} - V_{référence}$ correspond à la différence de tension entre la soudure chaude (la tension mesurée) et la jonction froide (tension de référence à $T_{référence}=0.4\text{ mV}$)
- $a = 25.459^{\circ}C/V$ est la corrélation entre tension et température obtenue lors de l'étalonnage du thermocouple.

De la Figure 4.7, nous pouvons évaluer "l'histoire thermique" d'une partie de la gouttelette d'émulsion au cours des essais.

L'expérience commence avec le thermocouple qui indique une température stable de $296,5^{\circ}C$. La goutte d'émulsion est approchée du thermocouple puis placée sur la plaque chauffante. Dès le premier contact entre la goutte et la soudure chaude, l'oscilloscope lit un signal qui représente une baisse significative de la température. A ce moment, la température peut descendre jusqu'à environ $44^{\circ}C$ dans un temps très court ($0.12s$). Cette baisse est due au fait que l'échantillon d'émulsion est à température ambiante ($18.5^{\circ}C$).

A partir de ce moment, la goutte d'émulsion commence à s'échauffer. Cette phase de chauffage est interrompue par la vaporisation violente des gouttelettes d'eau dispersées dans l'émulsion. Le moment de la micro-explosion est suivi d'une chute soudaine de la température qui, en fonction de l'émulsion, peut atteindre entre 22 et $81^{\circ}C$.

Lorsque le thermocouple se découvre à nouveau suite à la fragmentation de la couche d'huile, l'oscilloscope montre que la température de la jonction chaude augmente pour atteindre en fin les conditions de température initiale. Cette phase dure environ $2,5$ à 3 seconde.

Les données obtenues à partir du thermocouple ont été associées aux images obtenues avec la camera rapide. Cela nous permet d'observer l'évolution du phénomène synchronisée avec la température.

Il convient de noter que la fréquence d'acquisition devra être adaptée pour que le système puisse fournir une image toutes les $20\mu s$ ($50kHz$), car le phénomène de micro-explosion est extrêmement rapide (dans certains cas la goutte quitte la fenêtre d'acquisition dans un délai maximale de $4ms$). Par contre, la fréquence d'acquisition de l'oscilloscope est limitée à $0.25kHz$ ce qui correspond à une acquisition toutes les $4ms$. Cela signifie qu'à chaque intervalle de temps entre les données fournis par le thermocouple, correspondra une série de 200 images qui seront ainsi soigneusement étudiées.

Dans la section suivante les résultats pour les trois émulsions testées (grossière, optimale, très fine) sont rapportés et analysés.

Emulsion grossière (Figure 4.8):

A la chute de température initiale, résultant du contact de l'échantillon avec le thermocouple, suit une période de 6 secondes où la température augmente jusqu'à se stabiliser à environ $92^{\circ}C$.

La fenêtre de temps d'acquisition des images ($0,4s$) comprend la séquence de micro-explosion survenant à $95^{\circ}C$. La goutte est presque entièrement séparée du thermocouple après un temps de $11ms$.

Après cette phase, on assiste à une baisse de la température de $30^{\circ}C$ suivie d'une augmentation progressive jusqu'à la température initiale. Cette augmentation semble être limitée par le fait que

le thermocouple reste en contact avec l'huile, même après la fragmentation donnée par vaporisation violente de l'eau (comme le montre l'image prise au temps $t=7,588s$).

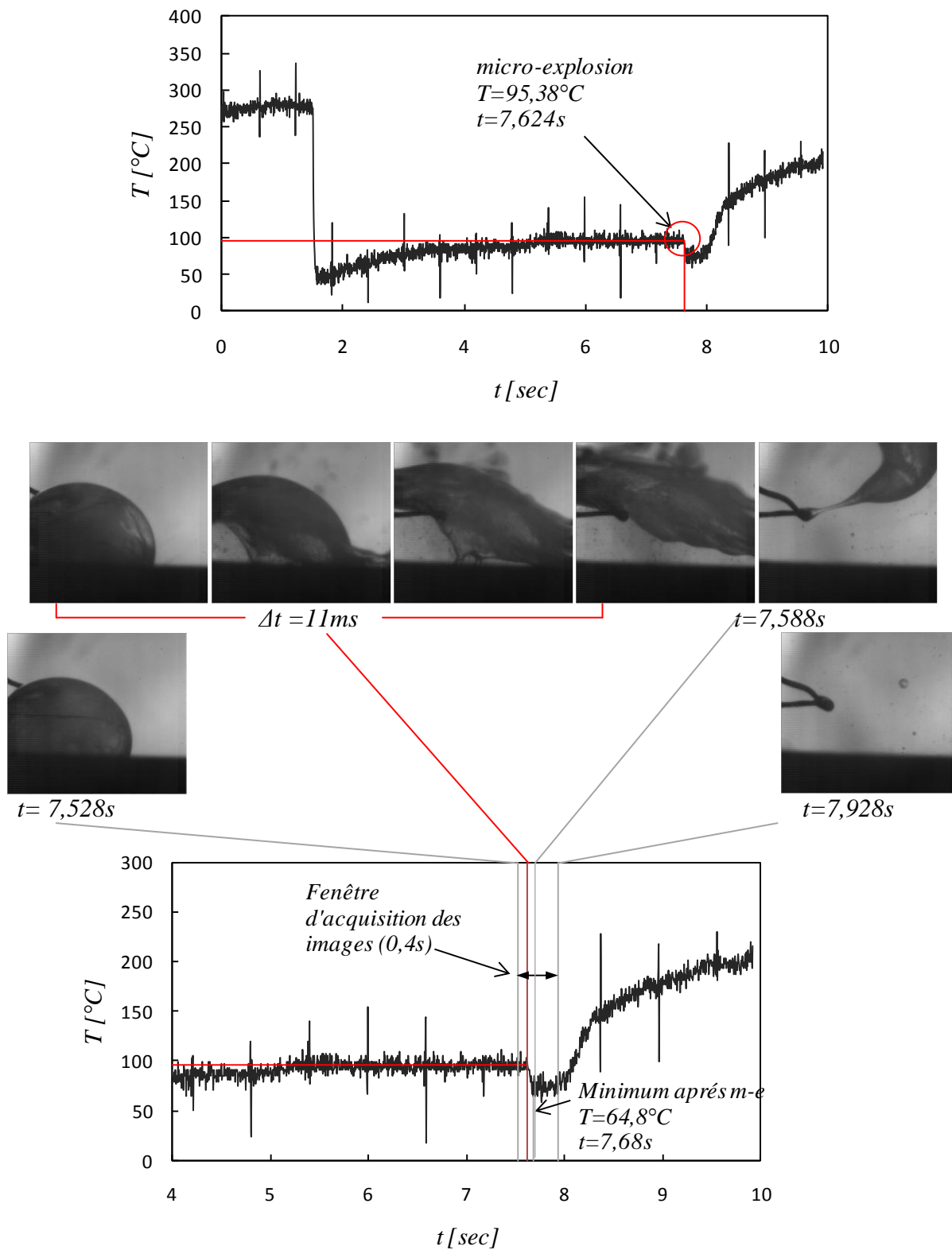


Fig.4.8. Evolution de la température et images du phénomène : émulsion grosse.

Emulsion optimale (Figure 4.9) :

Du point de vue qualitatif, le phénomène suit la même évolution que l'expérience précédente. Quantitativement, cependant, il y a eu une forte hausse de température qui conduit la gouttelette à la micro-explosion à une température $T=199^{\circ}\text{C}$, et puis une forte baisse de température à environ $T=118^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T=81^{\circ}\text{C}$). En outre, la micro-explosion se produit dans un temps très court et après $1,4\text{ ms}$, la goutte est complètement fragmentée par effet de la micro-explosion.

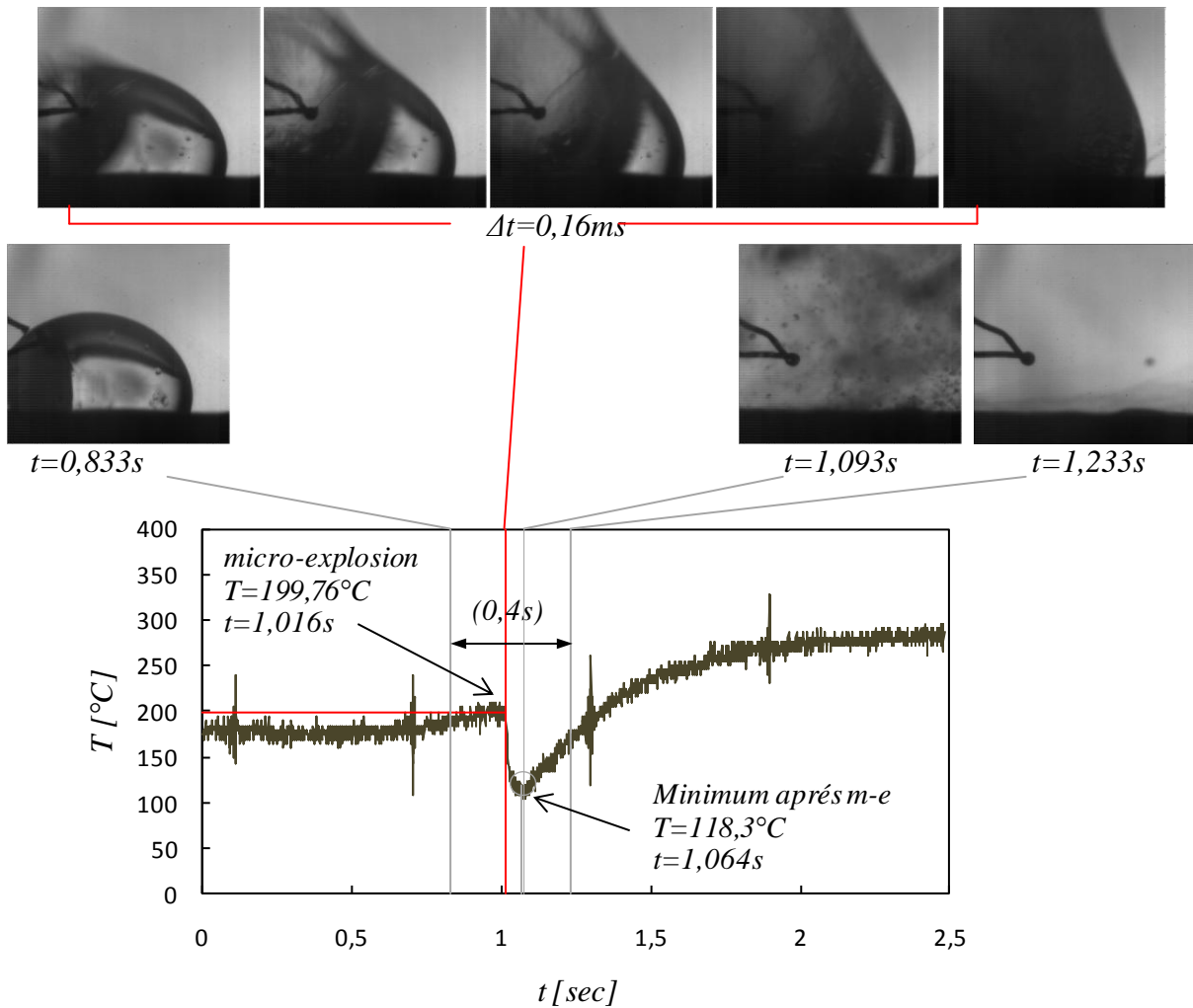


Fig.4.9. Evolution de la température et images du phénomène : émulsion optimum.

Emulsion très fine (Figure 4.10) :

Encore une fois, le phénomène suit la même tendance que celle observée précédemment. Il est à noter que la température de micro-explosion (133°C) est suivie d'une baisse plus modérée de la température par rapport au cas précédent ($\Delta T=20^{\circ}\text{C}$).

Dans la séquence d'images de la micro-explosion, nous pouvons voir que le phénomène est légèrement plus lent que dans le cas précédent. En effet, l'émulsion se détache du thermocouple en environ 2 ms .

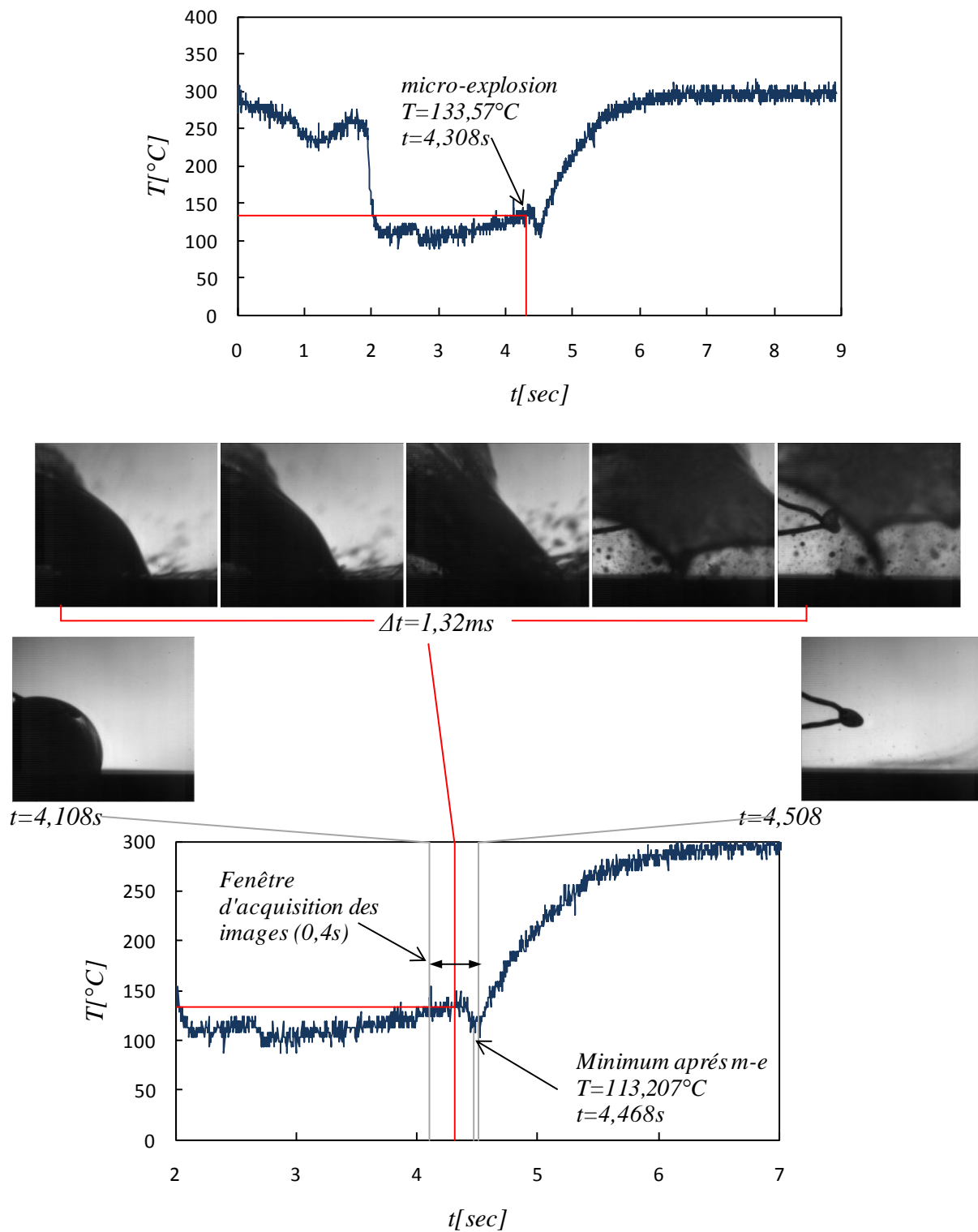


Fig.4.10. Evolution de la température et images du phénomène : émulsion fine.

Comparaison entre les résultats obtenus

Des différences importantes ont été notées entre les trois tests. Les principales questions portent sur l'analyse de chaque expérience selon trois paramètres parmi les plus importants :

- ✓ La température de Micro-explosion
- ✓ La vitesse du phénomène
- ✓ La séparation huile-eau

Si l'on considère en premier lieu l'émulsion grossière (Figure 4.8), nous notons que la température de la micro-explosion est inférieure à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il faut aussi considérer que la soudure chaude du thermocouple est placée dans l'hémisphère supérieur de la goutte. Cela nous amène à penser que, au moment juste avant la micro-explosion, la différence de température entre la base et le sommet de la goutte est supérieure à $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, (car à la pression atmosphérique, la température de vaporisation de l'eau est $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

En outre, nous voyons que l'intérieur de la goutte a atteint un niveau élevé de coalescence (Fig.4.11 *Grossière*) appréciable ($0,33$ et $0,19\text{ mm}$ de diamètre). Il y a aussi une ligne claire de séparation entre l'huile et l'ensemble des gouttes d'eau qui ont coalescés. Dans ces conditions, selon les résultats obtenus au chapitre 3, on doit obtenir une vaporisation de l'eau dispersée à des températures légèrement supérieures à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un autre aspect important est que la soudure chaude du thermocouple est plongée dans le mélange huile-eau. Celle-ci peut favoriser la nucléation hétérogène et ainsi déclencher le phénomène de vaporisation violente.

En réduisant la taille des gouttelettes dispersées (Figure 4.9), on obtient une température de micro-explosion très élevée (environ 200°C) qui est la preuve d'un véritable état de métastabilité de l'eau. En outre, la rapidité de l'évolution du phénomène est très élevée, ce qui (comme indiqué au Chapitre 2) semble affecter les effets de fragmentation générés par la micro-explosion. Quant à la séparation de l'huile et l'eau, dans ce cas, les effets de coalescence semblent avoir été réalisés en partie. En fait, la légère opacité de l'eau accumulée sur le côté gauche de la goutte, semble montrer un effet de la séparation partiellement résultant d'un phénomène notamment de crémage (Figure 4.11 *Optimale*).

Le dernier cas (Figure 4.10) est intermédiaire, tant au niveau de la température de micro-explosion que de la rapidité de l'évolution du phénomène (Figure 4.12). Pour ce qui concerne les effets de séparation, la complète opacité, offerte par l'ensemble d'eau à la lumière provenant du système d'ombro-scopie, révèle qu'il n'y a eu aucun phénomène de coalescence et que probablement la séparation résulte exclusivement du crémage (Figure 4.11. *Très Fine*).

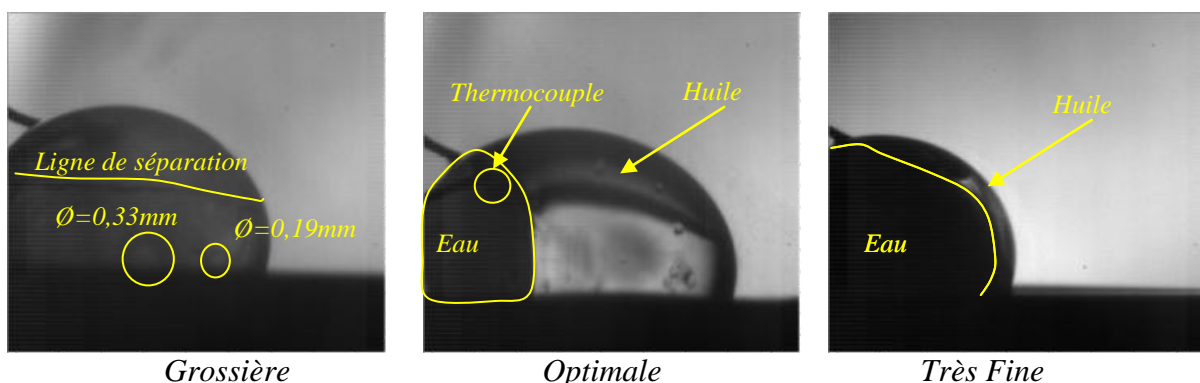


Fig.4.11. Images acquises juste avant la micro-explosion.

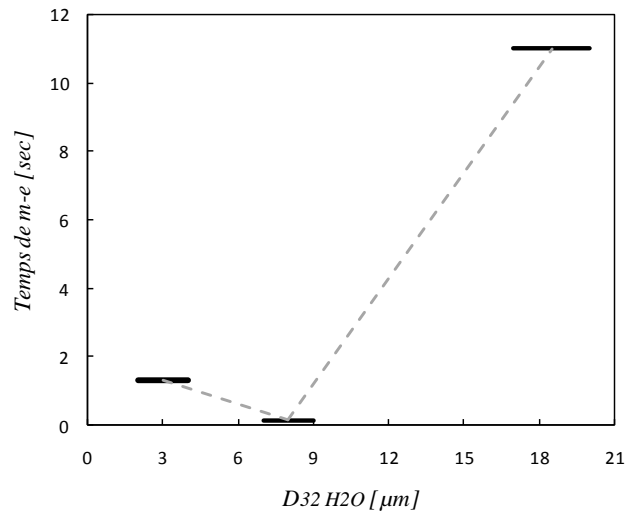


Fig.4.12. Variation du temps de micro-explosion (temps entre l'apparition de la micro-explosion et le moment où le thermocouple n'est plus en contact avec la goutte en fonction du $D_{32}H_2O$).

Une comparaison de l'évolution de la température pour les trois émulsions au le voisinage de la micro-explosion est présentée dans la Figure 4.13.a.

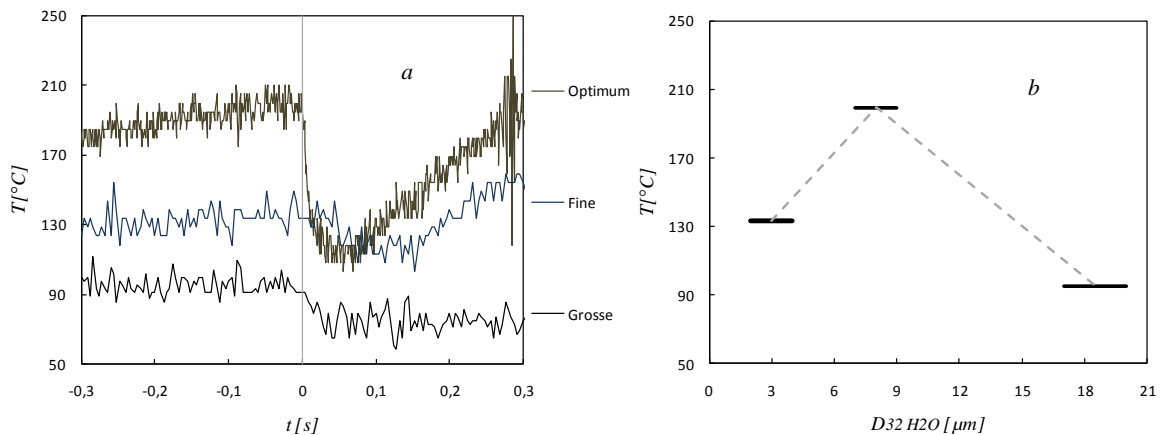


Fig.4.13. : a) Comparaison de l'évolution de la température ; b) Température de micro-explosion en fonction du $D_{32}H_2O$.

Les résultats de ce Chapitre soulignent encore une fois que la température de la micro-explosion dépend de la distribution en taille des gouttelettes d'eau dispersées. Comme on le voit sur la Figure 4.13.b, une réduction de la taille des gouttelettes dispersées correspond à une élévation de température qui atteint un maximum coïncidant avec l'émulsion appelée Optimum. Dans le cas d'une émulsion encore plus finement dispersée, la température de micro-explosion a tendance à diminuer. Cependant, ce comportement peut être lié au fait que le thermocouple (comme on le voit sur la Figure 4.11, émulsion *très fine*) reste en contact avec la phase dispersée (gouttelettes d'eau) pour toute la durée de la phase de chauffage jusqu'à la micro-explosion. Cette condition est plus susceptible d'anticiper la nucléation (hétérogène) de l'eau, en raison des surfaces offertes par le thermocouple.

Cette tendance mise en évidence dans ces derniers essais semble confirmer les résultats obtenus dans le Chapitre 2 qui mettent en évidence l'existence d'une distribution optimale de la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans l'émulsion.

4.3 Conclusion

L'évolution de la température de trois émulsions "iso-eau", caractérisées par des distributions différentes de taille des gouttelettes d'eau dispersées, a été étudiée en utilisant le système intrusif du thermocouple inséré à l'intérieur de la goutte en lévitation sous l'effet Leidenfrost. L'équipement expérimental a été couplé et synchronisé à un système d'acquisition rapide d'images.

La combinaison des deux techniques a permis d'observer le phénomène de la micro-explosion d'émulsion en fonction de la température. Les principaux résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

Température de micro-explosion

La température de micro-explosion est liée à la distribution des gouttelettes d'eau dispersées. En fait, en accord avec les résultats obtenus au Chapitre 3, en réduisant la taille (D_{32H_2O}), la température de micro-explosion augmente jusqu'à une température de vaporisation de l'eau extrêmement élevés, mettant en évidence un degré de métastabilité de l'eau liquide assez important.

En réduisant encore le diamètre (D_{32H_2O}), il a été noté que la température de micro-explosion a tendance à baisser. Ce comportement semble confirmer la tendance observée dans le Chapitre 2.

Phénomène à l'intérieur de l'émulsion : séparation

Un rôle important semble être joué par les phénomènes de séparation à l'intérieur de la goutte d'émulsion.

A partir des images obtenues, il a été constaté que dans le cas où le D_{32H_2O} est élevé, le phénomène de coalescence est prédominant. Quand la distribution devient plus fine, compte tenu des aspects discutés dans le chapitre 1 [29], la coalescence perd de son importance et ainsi le crémage devient dominant.

Ainsi dans le cas de l'émulsion avec une distribution très fine des gouttelettes, la séparation se produit uniquement par l'effet de crémage rendant l'atomisation moins efficace.

Conclusion

Dans le vaste domaine de la valorisation des déchets organiques, l'élimination des produits huileux d'origine agro-alimentaire est considérée comme l'un des enjeux les plus importants. Dans de nombreux cas, cependant, les produits de combustion générés par ces composés sont très polluants à cause de la forte présence de particules. Cet effet indésirable est provoqué par une combustion incomplète des huiles, due au fait que les acides gras sont composés de chaînes hydrocarbonées particulièrement difficiles à réduire, ce qui empêche une transition complète du combustible de la phase liquide à la phase gazeuse.

Une solution possible pour augmenter l'efficacité de la combustion de ces produits est de réduire la taille des gouttes pulvérisées lors de l'injection du carburant dans une chambre de combustion. Ce résultat peut être atteint en générant une deuxième atomisation du carburant à l'intérieur même d'un spray. Le phénomène physique qui produit cet effet est appelé micro-explosion et il est rendu possible par l'émulsification (au niveau de microémulsions) du combustible huileux avec de l'eau. Ce phénomène, largement étudié, est encore loin d'être complètement maîtrisé.

L'analyse de l'état de l'art bibliographique a permis de dégager les aspects fondamentaux de ce phénomène. En particulier, la grande quantité d'articles scientifiques fournie par la littérature scientifique a révélé l'importance de certains paramètres (température, pression, teneur moyenne en eau, etc.) sur la micro-explosion. Néanmoins, cette étude préliminaire a mis en évidence l'absence d'un travail visant à comprendre les effets de la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans la matrice huileuse sur l'efficacité de la micro-explosion.

En ce sens, cette thèse s'est proposé d'apporter une contribution pour comprendre la relation de cause à effet reliant les caractéristiques d'une émulsion d'eau dans l'huile à l'efficacité de fragmentation apportée par le phénomène de micro-explosion.

Avec ce travail, effectué avec une approche purement expérimentale, nous avons obtenu les résultats suivants.

Une première analyse, réalisée sur des gouttes isolées et basée sur la technique d'acquisition d'images à l'aide d'une caméra rapide, a montré que la taille des gouttelettes dispersées dans l'émulsion a une influence dominante sur les effets de la micro-explosion. Cette analyse, basée sur le nombre, la taille et la vitesse des gouttes filles générées par la micro-explosion, a révélé la présence d'un état optimal d'efficacité, correspondant à une émulsion dont le diamètre moyen de Sauter des gouttelettes d'eau dispersées est $D_{32H_2O}=4,7 \mu\text{m}$. En effet, à partir de cette valeur, les effets de la fragmentation se réduisent : à l'augmentation du D_{32H_2O} correspond une réduction du nombre de gouttelettes générées et une augmentation de leur taille. La réduction des effets de la fragmentation est également remarquable pour les émulsions avec un D_{32H_2O} inférieur à $4,7\mu\text{m}$.

La taille des gouttelettes d'eau dispersées joue donc un rôle déterminant dans le processus de micro-explosion.

Ce rôle peut être lié aux effets de la taille des gouttelettes dispersées sur la température de vaporisation. C'est-à-dire qu'il existerait une relation entre la taille des gouttelettes d'eau dispersées et la température de vaporisation. Cet aspect est analysé dans la deuxième partie expérimentale de la thèse. Ici, les températures de vaporisation de l'eau dispersée dans les

émulsions sont étudiées expérimentalement en utilisant la technique de la calorimétrie différentielle (DSC). Les résultats montrent un bon accord avec la théorie en termes de tendance (des températures de vaporisation plus élevées sont obtenues en réduisant la taille des gouttelettes dispersées) et aussi, ont conduit à l'utilisation originale de cette technique de mesure. Les résultats indiquent clairement, en accord avec les considérations théoriques, qu'une population de gouttes d'eau finement dispersée est associée à une température élevée de micro-explosion. En outre, un certain niveau de métastabilité, relatif à une surchauffe de 5 à 10 ° C, a été détecté.

L'étude se termine par l'introduction d'une technique expérimentale basée sur le couplage synchronisé de techniques d'acquisition d'image (ombroscopie) et de température.

Les résultats sont en accord avec les résultats présentés auparavant: une réduction de la taille des gouttelettes (D_{32H2O}) est associée à une augmentation de la température de micro-explosion, jusqu'à atteindre une température de vaporisation de l'eau extrêmement élevée, mettant en évidence un degré de métastabilité de l'eau liquide assez important. En réduisant encore le diamètre D_{32H2O} , il a été noté que la température de micro-explosion a tendance à baisser.

Ces résultats ont également mis en évidence le rôle important qui semble être joué par les phénomènes de séparation à l'intérieur de la goutte d'émulsion. Il a été constaté que le phénomène de coalescence est prédominant dans le cas d'un D_{32H2O} élevé. En revanche, la coalescence perd de son importance lorsque la distribution devient plus fine, et ainsi l'effet de crémage devient dominant. Cela peut transformer la morphologie d'une émulsion en concentrant des effets plus ou moins importants au moment du déclenchement de la micro-explosion.

Une étude plus détaillée sur les phénomènes de séparation de l'huile et de l'eau pourrait à l'avenir conduire à donner une explication claire de l'aspect non monotone des effets de la fragmentation.

En outre il est suggéré, dans le cas d'une étude ultérieure, d'adapter les structures expérimentales aux échantillons de taille voisine à celle observée dans un spray de combustion. En effet, le choix de la fenêtre d'observation dans le Chapitre 2 relève d'un compromis entre la taille du champ visuel, qui doit être suffisamment grand pour nous permettre de suivre l'évolution de la fragmentation des gouttes, et la résolution des images, limitée par la fréquence d'acquisition et la puissance de la source de lumière. Cependant, comme cela a été montré en Annexe B, il est possible d'observer le comportement d'une gouttelette d'émulsion d'un diamètre d'environ 30 μm en utilisant des outils appropriés (objectif macro et technique de *shadowgraphie*), avec des fréquences d'acquisition extrêmement élevées (50kHz).

Enfin, bien que soient présentés dans la littérature des cas de fractions d'eau significatives (27%) [16], il est également intéressant de se référer à des émulsions dans lesquelles la teneur en eau est proche de celle normalement utilisée dans des applications industrielles (2-7%).

De plus, poursuivre l'investigation du comportement de la méthode par DSC et/ou TGA (analyse thermogravimétrique) afin d'améliorer la précision de nos mesures serait très intéressant.

Nomenclature

A	Surface	$[m^2]$
b_0	Paramètre empirique (0.97 pour l'eau)	
C	Capacité	$[F]$
C_i	Masse molaire du Surfactant	$[mol]$
C_p	Chaleur Spécifique (P constat)	$[J/kg K]$
C_v	Coefficient de variation	
D	Diamètre	$[m]$
D_{32}	Diamètre de Sauter	$[m]$
D_{32H_2O}	Diamètre de Sauter des goutte d'eau dispersées	$[m]$
d	Diamètre des gouttes dispersées.	$[m]$
E_b	Limite énergétique relatif au rayon critique	$[J]$
F	Energie libre (Helmholtz)	$[J/kg]$
$F(\theta)$	Facteur de forme	
f_c	Fréquence de coupure	$[Hz]$
G	Enthalpie libre (Gibbs)	$[J/kg]$
H	Enthalpie	$[J/kg]$
H^A	Enthalpie superficielle.	$[J/kg m^2]$
J	Taux de nucléation	$[nucleus/cm^3 s]$
J_v	Taux d'évaporation	
K_T	Compressibilité isotherme	$[1/Pa]$
k_e	Constante de Eötvös (2,12)	
k_b	Constant de Boltzmann	$[J/K]$
L_v	Chaleur Latente de vaporisation	$[J/mol]$
M	Masse molaire	$[mol]$
M_D	Coefficient de monodispersion	
M_v	Volume molaire du liquide	$[m^3]$
N	Nombre de mole	
n	Nombre de gouttes dispersées	
P	Pression	$[Pa]$
P_m	Taux de Production	$[n/s]$
$P(D)$	Distribution normale densité de probabilité	
$P_s(T)$	Pression en fonction de T	$[Pa]$
R	Constant des gazes parfaits	$[J/K mol]$
$R_{thermocouple}$	Resistance thermocouple	$[\Omega]$
q	Chaleur	$[J]$
\dot{R}	Taux de croissance d'un nucleus de vapeur	$[m^3/s]$
r	Rayon	$[m]$
S	Entropie	$[J/kg]$
T	Température	$[K]$
\dot{T}	Vitesse de chauffe	$[K/min]$
t	Temps	$[s]$
U	Energie interne	$[J/kg]$
V	Volume	$[m^3]$
$V_{thermocouple}$	Tension thermocouple	$[V]$
\dot{V}	Débit volumique	$[m^3/s]$
\bar{X}	Valeur moyenne	

Lettres grecques

β	Taux d'échange de molécules à la surface	
β	Angle d'ouverture des cavités	[rad]
γ	Tension superficielle	[N/m]
θ	Angle de raccordement	[rad]
λ	Longueur d'onde	[m]
μ	Viscosité dynamique	[Pa. s]
μ_C	Viscosité de la phase continue	[Pa. s]
ρ	Masse volumique	[kg/m ³]
$\dot{\sigma}$	Taux de cisaillement	[1/s]
σ_X	Ecart-type	
τ	Effort de cisaillement	[Pa]
φ	Fraction volumique	[%]

Les indices et exposant

<i>a</i>	Fluide <i>a</i>
<i>b</i>	Fluide <i>b</i>
<i>ab</i>	A l'interface entre <i>a</i> et <i>b</i>
<i>atm</i>	Atmosphérique
<i>c,crit.</i>	Critique
<i>e</i>	Equilibre
<i>eb</i>	Ebullition
<i>h</i>	Hôte
<i>l</i>	Liquide
<i>lp</i>	Interface liquide-paroi
<i>lv</i>	Interface liquide-vapeur
<i>max</i>	Maximale
<i>pv</i>	Interface paroi-vapeur
<i>spin</i>	Spinodale
<i>sm</i>	Surchauffe mesuré
<i>st</i>	Surchauffe théorique
<i>sat</i>	Saturation
<i>v</i>	Vapeur
<i>hét</i>	Hétérogène
<i>0</i>	Initial

Acronymes

ACD	Analyse Calorimétrique Différentielle
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ASTM	American society for testing and material
BDRB	Banded double ring electrodynamic balance
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HEV	High efficiency vortex
HLB	Hydrophile-lipophile-balance
LPE	Ligne de partage des eaux

WAT	Wax temperature
<i>O/W</i>	Oil in Water emulsion
<i>O/W/O</i>	Oil in Water in Oil emulsion
<i>W/O</i>	Water in Oil emulsion
<i>W/O/W</i>	Water in Oil in Water emulsion

Reference

- [1] M. Senthil Kumar, A. Kerihuel, J. Bellettre, M. Tazerout. Effect of water and methanol fractions on the performance of a CI engine using animal fat emulsions as fuel. *Proc. ImechE.* (2005) Vol.219, pp.583-592.
- [2] M. Senthil Kumar, A. Kerihuel, J. Bellettre, M. Tazerout. A comparative study of different methods of using animal fat as a fuel in a compression ignition engine. *ASME, J.of Engineering for Gas Turbine and Power.* (2006), Vol.128, pp.907-914.
- [3] A. Kerihuel, Thèse de Doctorat. Etude de la formulation et de la combustion de carburants alternatifs à base de graisse animalesp moteur à allumage spontané. *Ecole des Mines de Nantes.* (2007).
- [4] D. Tarlet, Thèse de Doctorat. Contribution à la combustion des emulsions de l'eau dans le fioul lourd. *Ecole des Mines de Paris- Ecole des Mines de Nantes.* (2008).
- [5] M. Mattiello, L. Cosmai, and L. Pistone. Experimental evidence for microexplosion in water/fuel oil emulsion flames inferred by laser light scattering. *In twenty-fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute,* (1992), pp.1573-1578.
- [6] M.A.A. Nazha and R.J. Crookes, Effect of water content on pollutant formation in a burning spray of water-in-diesel fuel emulsion. *Twentieth Symposium (International on Combustion, The Combustion Institute,* (1984), pp.2001-2010.
- [7] A. Kerihuel, M. Senthil Kumar, J. Bellettre, M. Tazerout. Mise en évidence de la micro-explosion dans un moteur alimenté par une emulsion d'eau dans l'huile. Effect sur la Réduction de Polluants. Congrès Français de Thermique, SFT île de Ré, (2006).
- [8] T. Kadota, H. Tanaka, D. Segawa, S. Nakaya, H. Yamasaki,. Microexplosion of an emulsion droplet during leidenfrost burning. *Proceedings of the Combustion Institute,* (2007), Vol 31, pp.2125-2131.
- [9] J.G. Heberhart, W. Kremsner, and M. Blander, Metastability limits of superheated liquids: bubble nucleation temperatures of hydrocarbons and their mixtures. *J.of colloidal and interface science,* Vol.50 (1975), N°2, pp.366-378.
- [10] P.G. Debenedetti. Metastable liquids, Concepts and principles. *Princeton Univ. Press, Princeton,* NJ, 1996
- [11] C. Caupin, E. Herbert. Cavitation in water: a review. *C.R. Physique,* (2006), Vol.7, pp.1000-1017.
- [12] G.J. Brereton, R.J. Crilly, J.R. Spears. Nucleation in small capillary tubes. *Chemical Physics,* (1998) Vol.230, pp.253-265.
- [13] V. Califano, F. Chiariello, R. Calabria, P. Massoli, Optimizing water/fuel emulsion effective droplets micro-explosion in combustion system. *ASME-ATI-UIT,* (2010), Sorrento Italy.
- [14] D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni. Prediction of micro-explosion delay of emulsified fuel droplets *International Journal of Thermal Sciences,* Volume 48, Issue 2, February 2009, Pages 449-460.
- [15] A.G. de Svoza, J.C. Oliveira Santos, M.M. Conceição, M.C. Dantas Silva, S. Prasad., A thermonalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Ebgineering.* Vol.21 (2004), pp.265-273.
- [16] Y. Mizutani, M. Fuchihata, M. Murakoa. In situ observation of microexplosion of emulsion droplets in spray flames. *Atomization and Sprays* (2001), Vol.11, pp521-532.
- [17] M. Fuchihata, S. Takeda, T. Ida. The effect of water content diameter on the structure of light oil-water emulsion spray flame. *ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference,* (2007) Vancouver, Canada.

- [18] M. Senthil Kumar, A. Kerihuel, J. Bellettre, M. Tazerout. Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2 Engine test analysis. *Fuel* 85 (2006), pp. 2646–2652.
- [19] J. Richard, A. Lyngfelt, J.P. Garo, J.M. Souil, J.P. Vantelon, V.G. Knorre. Chemical and physical effects of water vapor addition on diffusion flames. *Fire Safety Journal* 38 (2003). UPR au CNRS, ENSMA, University of Poitiers, France; Moscow State Technical University MADI, Russia. 6 January 2003.
- [20] F.L. Dryer. Water addition to practical combustion systems – Concept and application. In *16th Symposium International on Combustion*, Cambridge, 1976.
- [21] R.M. Fristom and A.A. Westenberg. Flame structure. *McGraw-Hill*, 1965.
- [22] H. Watanabe, Y. Suwa, Y. Matsushita, Y. Morozumi, H. Aoki, S. Tanno, and T. Miura. Spray combustion simulation including soot and NO formation. *Energy Conversion and Management*, Vol. 48 (2007), pp.2077-2089.
- [23] J.A. Miller and C.T. Bowman. Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.15 (1989), pp.287-338.
- [24] A. Sjögren. Burning of water in oil emulsions. In *16th International Symposium on Combustion*, (1977), pp. 297-305.
- [25] P. Becher 1965 Emulsions: Theory and practice, New York: Reinhold.
- [26] J. Bibette, Leal-Calderon F and Poulin P1999 Emulsions: basic principles *Rep. Prog. Phys.* 62. 969.
- [27] D. Myers. Surface, interface, and colloids. (1999) *New York: Wiley*.
- [28] W. B. Russel, D.A. Saville, W.R. SchoWalter. Colloidal dispersion (1989) *Cambridge University Press*.
- [29] T.G. Mason, J.N. Wilking, K. Meleson, C.B. Chang, S.M. Graves. Nanoemulsion: formation, structure and physical properties. *Journal Of Physics: Condensed Matter*. Vol 18, (2006) R365-666.
- [30] H.P. Ronningsen. Correlations for predicting viscosity of W/O emulsions based on north sea crude oils. *Proc. Spe Int. Symposium, Oil Field Chem.* 28968.
- [31] M.A. Farah, R.C. Oliveira, J.N. Caldas, K. Rajagopal. Wiscosity of water-in-oil emulsion: variation with temperature and water volume fraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 48:169-184,2005.
- [32] N. Pilpel and M.E. Rabbani, Formation of liquid chrystals in sunflower oil in water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.119, N°2, 10/1987.
- [33] Condon & Odissau, *The Handbook Of Physics*, 2° edition.
- [34] A. Kerihuel, M. Senthil Kumar, J. Bellettre, M. Tazerout. Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol. *Fuel* 84 (2005) 1713-1716.
- [35] A. Kerihuel, Senthil Kumar, J. Bellettre, M. Tazerout. Ethanol animal fat emulsion as a diesel engine fuel-part1: formulations and influential parametres. *Fuel* 85 (2006)2640-2645.
- [36] T. Lemenand, D. Della Valle, Y. Zellouf, H. Peerhossaini. Droplets formation in turbulent mixing of two immiscible fluids in a new type of static mixer. *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 29, (2003), pp813-840.
- [37] T. Lemenand, H. Peerhossaini. A thermal model for prediction of the nusselt number in a pipe with chaotic flow. *Applied Thermal Engineering*, Vol.22 (2002), pp. 1717-1730.
- [38] C. Habchi, T. Lemenand, D. Della Valle, H. Peerhossaini. Liquid/liquid dispersion in a chaotic advection flow. *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 35, (2009), pp485-497.
- [41] J. Poré, Emulsions, micro-émulsions, emulsions multiples, ed.techniques des industries des corps gras, (1992), isbn2-9507241-0-8.
- [42] J. Bibette, D.C .Morse, T.A. Weitz and D.A . Weitz stability criteria for emulsions. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 69, Issue 16 (1992), pp.2439-2442.

- [43] P. Taylor. Ostwald ripening in Emulsions: Estimation of Solution Thermodynamics of the dispersed phase. *Adv. Colloid Interface Sci.* vol. 106 (2003) pp.261-285.
- [44] M. Tsue, H. Yamasaki, T. Kadota, D. Segawa, M. Kono. Effect of gravity on onset of micro-explosion for an oil-in-water emulsion droplet. *Twenty-Seventh Symposium (international) On Combustion Institute*, 1998/pp.2587-2593.
- [45] T. Kadota, H. Yamasaki. Recent advanced in the combustion of water fuel emulsion. *Progress in Energy and Combustion Science* 28 (2002) 385-404.
- [46] G.S. Kell, Early observation of negative pressure in liquids, *Am. J. Phys.* Vol.51 (1983), pp.1038-1041.
- [51] S. Balibar. Nucleation in quantum liquids, *J. Low Temp. Phys.* Dec.2002.
- [52] J.E. Shepherd and B. Sturtevant. Rapid evaporation at the superheat Limit, *J.Fluid Mech.* Vol. 121, (1982), pp.379-402.
- [53] R.E. Apfel, Water superheated to 279.5°C at the atmospheric pressure, *Nature Phys. Sci.*, Vol. 238 (1972) 63-64.
- [54] V.P. Skripov, P.A. Pavlov. Explosive boiling of liquids and fluctuation nucleus formation. *High Temp.* (USSR) 8 (1970) 540-545.
- [55] V.P. Skripov, P.A. Pavlov. Kinetics spontaneous nucleation strongly heated liquids. *High Temp.* (USSR) 8 (1970) 782-787.
- [56] R.G. Pinnick, A. Biswas, R.L. Armstrong, S.G. Jennings, J.D. Pendleton, G. Fernandez. Micron sized droplets irradiated with a pulsed CO₂ laser: measurement of explosion and breakdown thresholds. *Applied Optics*, Vol. 29, N° 7, 1 March 1990, pp. 918-925.
- [57] R.E. Apfel, The tensile strength of liquids, *Scientific American*, (1972) pp.58-71.
- [58] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet. Thermodynamique, *Herman ed.* (2007).
- [59] C.K. Law. A Model for the combustion of oil/water emulsion droplet. *Combustion Science and Technology*, Vol.17 (1977), pp.29-38.
- [60] C.K. Law, C.H. Lee, and N. Srinivasan. Combustion characteristics of water-in-oil emulsion droplet. *Combustion and Flame*, Vol.37, pp.125-143, 1980.
- [61] R.J. Speedy, Stability limit conjecture. An interpretation of the properties of water, *J.Phys. Chem.* Vol.86 (1982), pp.982-991.
- [62] P. Papon and J. Leblond. Thermodynamique des états de la matière. *Herman ed.* (1990).
- [63] Blander, M. and Katz, J. L., Bubble nucleation in liquids. *AIChE Journal*, Vol.21 (1975), pp. 833-848.
- [64] H.C. Park, K.T. Byun, H.Y. Kwak., Explosive boiling of liquids droplets at their superheat limit. *Chem. Engineering Sci.* Vol. 60 (2005), pp.1809-18021.
- [65] S.G. Bankoff, Ebullition from solid surface in the absence of a pre-existing gaseous phase, *Transaction ASME* Vol.79 (1957), pp. 735-740.
- [66] I. Thormählen, Superheating of liquids at the onset of boiling, *8th International Heat Transfer Conference*, San Francisco, Vol.4 (1986), pp.2001-2006.
- [67] T.J. Jarvis, M.D. Donohue, and J.L. Katz, Bubble nucleation mechanism of liquid droplets superheated in other liquids, *J.of Colloid and Interface Surface Sci.* Vol. 50 (1975), N°2, pp. 359-368.
- [68] R.E. Apfel, Vapor nucleation at the liquid-liquid interface, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.54 (1971), N°1, pp.58-71.
- [69] C.T. Avedisani, Spontaneous nucleation in droplet combustion, *ASME paper* N° 81-WA/HT-43.
- [70] Y. Iida, K. Okuyama. Boiling nucleation on a very small film heater subjected to extremely rapid heating. *Int. J. Heat Mass Transfer.* Vol 37, N°17, pp.2771-2780, 1994.
- [71] K. Okuyama, S. Tsukahara, N. Morita, Y. Iida. Transient behavior of boiling bubbles generated on the small heater of a thermal ink printhead. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 28 (2004) pp.825-834.

- [72] J. Li, G.P. Peterson. Microscale heterogeneous boiling on smooth surface-from bubble nucleation to bubble dynamics. *International Journal of Heat and Transfer*, Vol.48 (2005) pp.4316-4332.
- [73] J.C. Lasheras, A.C. Fernandez-Pello, and F.L. Dryer, Experimental observation on the disruptive combustion of free droplets of multicomponent fuels. *Combustion Science and Technology*, Vol.22 (1980), pp.195-209.
- [74] C.H. Wang and C.K. Law, Microexplosion of fuel droplets under high pressure, *Combustion and Flame*, Vol. 59 (1985), pp.53-62.
- [75] R. Calabria, F. Chiariello, V. De Bellis, P. Massoli, Combustion of pyrolysis oil based fuels. *MCS4 Lisbon*, (2005).
- [76] C.K. Law. Recent advances in droplet vaporization and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 8 (1982), pp.171-201.
- [77] J.C. Lasheras, A.C. Fernandez-Pello, and F.L. Dryer, Initial observations of the free Droplet combustion characteristics of water-in-fuel emulsions. *Combustion Science and Technology*, Vol.22 (1980), pp.195-209.
- [78] R. Villasenor, F. Garcia, An experimental study of the effects of asphaltenes on heavy fuel oil droplet combustion, *Fuel*, Vol.78 (1999), pp.933-944.
- [79] I. Jeong, K.H. Lee, and J. Kim, Characteristic of auto-ignition and micro-explosion behavior of a single droplet of water-in-fuel. *J. of Mechanical Science and Technology*, Vol.22 (2008), pp.148-156.
- [80] D. Segawa, H. Yamasaki, T. Kadota, H. Tanaka, H. Enomoto, M. Tsue. Water-coalescence in a oil-in-water emulsion droplet burning under microgravity. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28 (2000), pp.985-990.
- [81] M.T. Jacques, Transient heating of an emulsified w-in-o droplet. *Combust Flame*, Vol.29 (1977), pp.75-85.
- [82] R. Ocampo-Barrera, R. Villasenor, and A. Diego-Marin, An experimental study of the effect of water content on combustion of heavy fuel oil/water emulsion droplets. *Combustion and Flame*, Vol.126 (2001), pp.1845-1855.
- [83] H. Yamasaki, M. Tsue, T. Kadota, Combustion and evaporation of an emulsified fuel (effect of fuel properties on the onset of microexplosion). *Trans Jpn Soc Mech Engr B*, Vol. 61 (1995) : pp.1195–1200.
- [84] H. Yamasaki, M. Tsue, T. Kadota. Evaporation and combustion of emulsified fuel (effect of fuel properties on the onset of microexplosion). *Proceedings of the Second Asian–Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*; (1993), pp. 79–84.
- [85] H.Yamasaki, M.Tsue, and T.Kadota. Evaporation and combustion of emulsified fuel (onset of microexplosion), *JSME International Journal*, Vol.36 (1993), N°4, pp.677-68.
- [86] M. Tsue, H. Yamasaki, T. Kadota. Microexplosion behavior of an emulsified fuel droplet under microgravity. *Proceedings of IUTAM Symposium on Mechanics and Combustion of Droplets and Sprays*; 1994. p. 479–88.
- [87] M. Tsue, H. Yamasaki, T. Kadota, Microexplosion of an emulsified fuel droplet under microgravity (statistical analysis of onset of microexplosion). *Trans Jpn Soc Mech Engr*. Vol. 61 (1995), pp.1189–1194.
- [88] M. Tsue, T. Kadota, H. Hamaya, H. Yamasaki, Combustion behavior of an emulsified fuel droplet under high pressure conditions. *Proceedings of the Third Asian-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*. (1995). pp. 378–83.
- [89] M. Tsue, T. Kadota, H. Yamasaki, H. Hamaya. Effect of ambient pressure on combustion behavior of an emulsified fuel droplet. *Trans Jpn Soc Mech Engr B* Vol.62 (1996), pp.3488–3493.

- [90] C.H. Wang, W.G. Hung, S.Y. FU, W.C. Huang, C.K. Law, On the burning and microexplosion of collision-generated two-component droplets: Immiscible Fuels. *Combustion and Flame*, Vol.134 (2003) pp.289-300.
- [91] S.R. Gollahalli, M.L. Rasmussen, and S.J. Moussavi, Combustion of drops and sprays of N^o2 diesel oil and its emulsions with water. *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, (1988), pp.349-360.
- [92] G.S. Jackson and C.T. Avedisian, Combustion of unsupported water in n-heptane emulsion droplets in a convection-free environment. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 41 (1998), pp. 2503-2515.
- [93] S.R. Gollahalli, An experimental study of the combustion of unsupported drops of residual oils and emulsions. *Combustion Science and Technology*, Vol.19, (1979) pp.245-250.
- [94] C.T. Avedisian and M. Fatehi, An experimental study of the leidenfrost evaporation characteristics of emulsion liquid droplet. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol.31 (1988), pp.1587-1603.
- [95] K. Kimoto, Y. Owashi, and Y. Omae, The vaporization behavior of the fuel droplet of water-in-oil emulsions on the hot surface. *Bulletin of JSME*, Vol.29 (1986), pp.4247-4255.
- [96] F. Priego-Capote, L. De Castro, Ultrasound-assisted levitation: lab-on-drop. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol.25 (2006), pp.856-867.
- [97] A. Saha, R. Kumar, S. Basu, Infrared thermography and numerical study of vaporization characteristics of pure and blended bio-fuel droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 53, (2010), pp.3862-3873.
- [98] R.B. Jacko, D.A. Reed. A bended double ring electrodynamic balance for the suspension of submillimeter size particles. *J. Aerosol Sci.* Vol.25 (1994), pp.289-294
- [99] M. Shusser, D. Wehis, Explosive boiling of a liquid droplet. *International Journal of Multiphase Flow*, Vol.25 (1999), pp. 1561-1573.
- [100] W.B. Fu, L.Y. Hou, L. Wang, F.H. Ma. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water. *Fuel Processing Technology*, Vol.79 (2002), pp.107-119.
- [101] D.L. Urban, and F.L. Dryer, New results on coke formation in the combustion of heavy fuel droplets. *International Symposium on Combustion*, (1990) pp. 1437-1443.
- [102] D. Segawa, H. Tanaka, H. Enomoto, T. Kadota, H. Yamasaki, Phase-separation inside a burning droplet of oil-in-water emulsion. *Proc ISME Tokyo*, Vol.2 (2000), pp.511-516.
- [103] S. Beucher, and F. Meyer, Mathematical morphology in image processing, *New York: in Dougherty, Marcel Dekker*, (1993) pp.433-481.
- [104] L. Di Stefano. Elaborazione dell'immagine, Corso di elaborazione delle immagini Luigi, L-S, A-A 2003-2004.
- [105] L. Elégant, J. Rouquerol. Application des microcalorimètres aux mesures thermiques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesure et Contrôle*. R 3010-1,11.
- [106] R.S. Porter, J.F. Johnson. Analytical calorimetry. *Plenum Press*, New York, 1968, Vol.1.
- [107] D. Clause, C. Dalmazzone. Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions. *Editions T.I.*, pp. 1275-1, 18.
- [108] D. Clause, F. Gomez, C. Dalmazzone, C. Noik, A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: application to water in crude oil emulsions. *Journal of Colloidal and Interface Science*, Vol. 287 (2005), pp. 964-707.
- [109] D. Clause, F. Gomez, I. Pezron, L. Komunjer, C. Dalmazzone. Morphology characterization of emulsions by differential scanning calorimetry. *Advanced in Colloid and Interface Science*, Vol.117 (2005) pp.59-74.,
- [110] J. Sjöblom, M. Dekker. Encyclopedic handbook of emulsion technology, (2000), pp. 327-347.
- [111] R. Montenegro, M. Antonietti, Y. Mastai, K. Landfester. The crystallization in miniemulsion droplets. *J Phys Chem*, Vol.107 (2003), pp.5088-5094.

[112] R. Defay, I. Prigogine. Tension superficielle et adsorption. *Edition DESOER, Liège* 1951.

Annexe A

Observation du phénomène de la séparation dans les gouttes d'émulsion d'eau dans l'huile sous l'effet Leidenfrost.

Nous allons à présenter ici le comportement de la phase dispersée (eau) à l'intérieur de l'émulsion. Le phénomène a été observé dans le cas de deux émulsions caractérisées par une distribution très différente de la phase dispersée.

Tout d'abord, on observe, dans les images de la Figure A.1, l'évolution d'une émulsion avec la phase dispersée la plus grande en taille. Une conséquence de cet aspect est le faible niveau de monodispersion qui caractérise cette sorte d'émulsions. En fait, sont visibles voir des gouttelettes d'eau dispersées de taille très différentes.

Le phénomène de coalescence qui se produit entre une goutte et une autre plus de deux fois plus grande en taille, souligne le fait que le processus est favorisé lorsque la monodispersion est très faible : "la grande goutte mange la petite [28]".

La séquence de la figure illustre un phénomène qui se déroule dans un temps total de 1,4 ms.

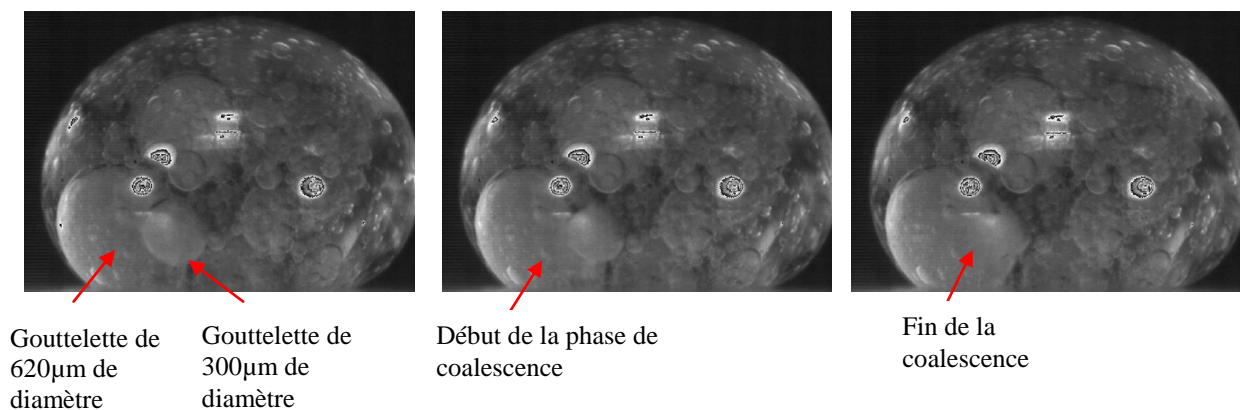


Fig. A.1. Séquence d'un phénomène de coalescence.

Dans le cas d'une émulsion caractérisée par une distribution de la taille des gouttelettes dispersées très fines (2-4 μm), comme celle des images présentées dans la Figure A.2, le phénomène de la coalescence n'est plus observable. En effet, il est clair que la séparation se fait par un processus de crémage et/ou de floculation (*c.f.* 1.2.5).

Ce comportement, à différence du cas mentionné ci-dessus, est principalement dû à la caractéristique monodispersion de ce type d'émulsion, ce qui ne favorise pas le phénomène de coalescence. Le sort des gouttelettes est donc de se réunir entre eux et se déposer par gravité, pour former une surface granuleuse observée dans les images. En outre, le fait que la phase

dispersée conserve un aspect opaque et laiteux, atteste que la taille des gouttelettes d'eau ne change pas.

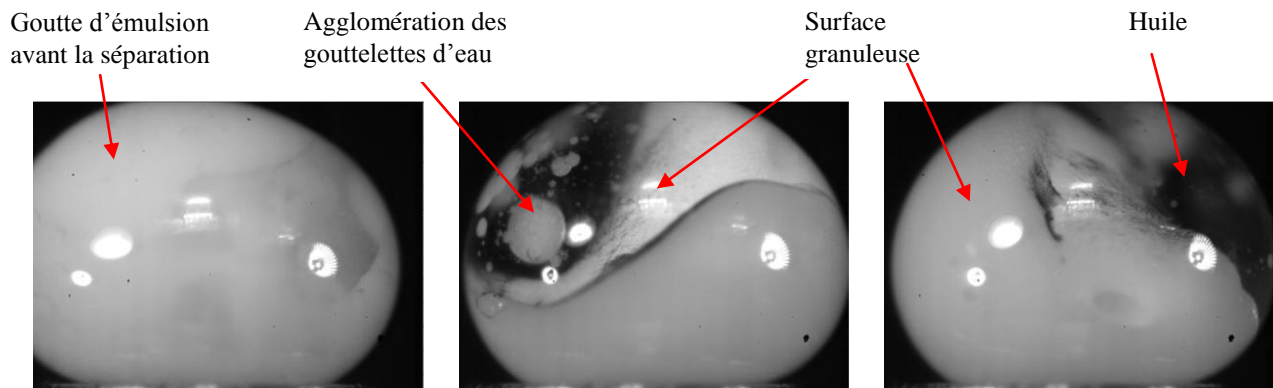


Fig. A.2. Séquence d'un phénomène de séparation.

En fin de compte, il a été noté que le processus de séparation observé dans le cas des émulsions finement dispersées est beaucoup plus lent que dans les autres cas. La séquence de la Figure A.2 correspondant à un temps d'environ 0,7 s.

Annexe B

Observation du phénomène de la Micro-explosion pour une goutte de taille micrométrique.

Nous allons à présenter ici le phénomène de micro-explosion d'une goutte d'émulsion d'une taille d'environ $30\mu\text{m}$. Les images ont été obtenues en utilisant la technique de l'ombroscopie présentées dans le Chapitre 4 avec une fréquence d'acquisition de 50 kHz .

Le phénomène observable dans les images présenté dans la Figure B.1 est extrêmement rapide et a lieu dans un délai de $60\mu\text{s}$. Il s'agit de l'évolution d'une gouttelette fille contenant encore un peu d'eau.

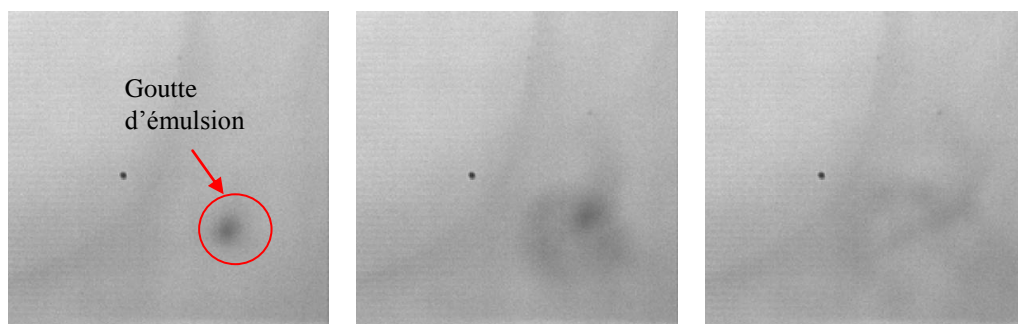


Fig. B.1. Séquence de la micro explosion d'une micro goutte d'émulsion.

L'aspect important de ces images est que, pour la première fois a été observée la micro-explosion d'une goutte d'émulsion d'une taille typique d'un spray.

Les effets des micro-explosions sont extrêmement efficaces : comme on peut le voir, la couche d'huile entourant l'émulsion est uniformément vaporisée.

Le phénomène a été aussi observé en "saturant les images". Comme on peut voir sur la séquence présentée dans la Figure B.2, il est possible de distinguer une partie centrale de la goutte, qu'on appellera noyau, qui subit un phénomène de gonflement et de dégonflement alterné (*puffing*) avant de la micro-explosion.

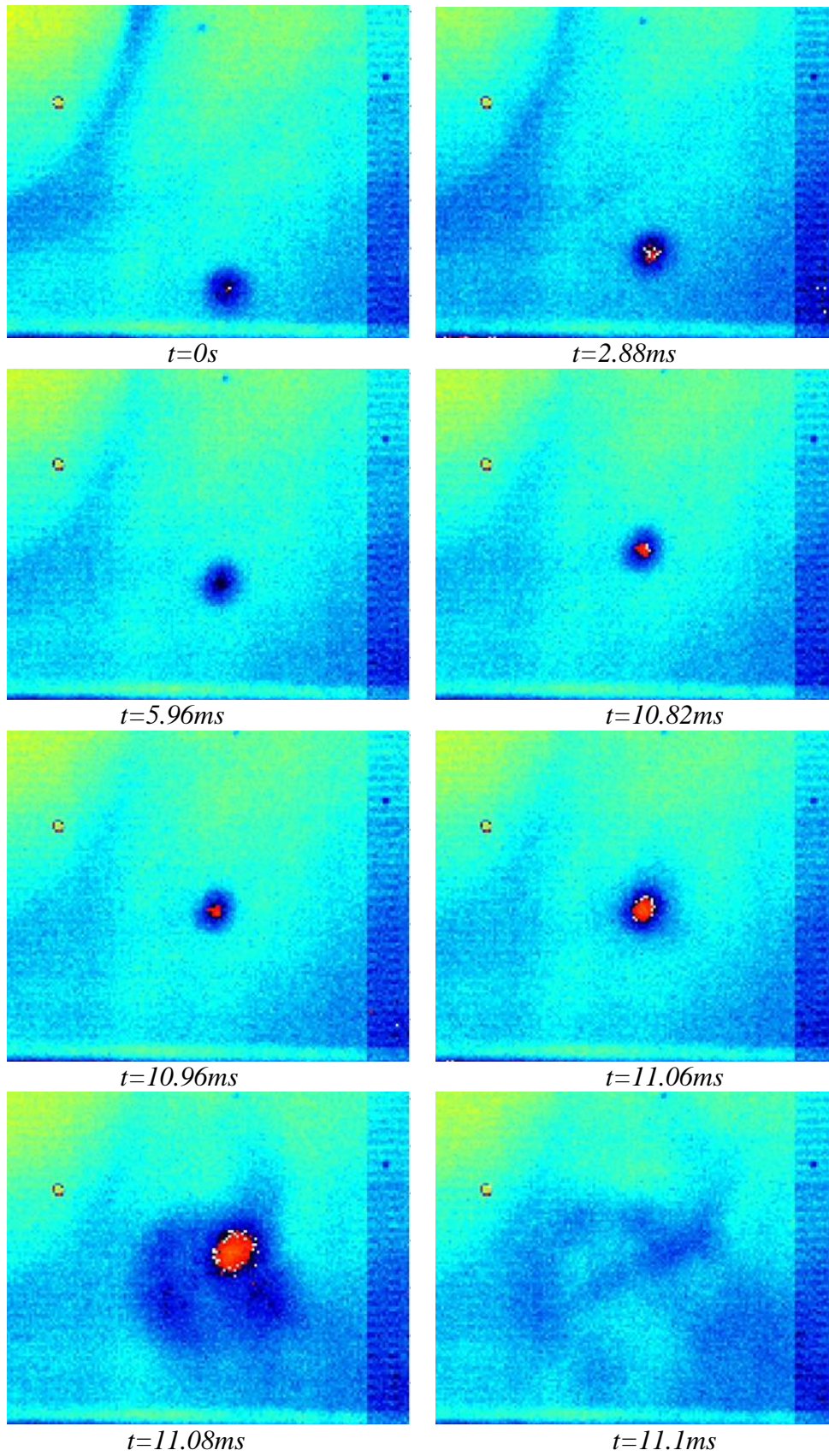


Fig.B.2. Phénomène de gonflement et dégonflement (puffing).

Annexe C

Spécifications de l'objectif utilisé au cours du Chapitre 4

Dans cette annexe sont donnés les caractéristiques techniques de l'objectif utilisé et le grossissement obtenu. Les combinaisons utilisées sont surlignées en rouge sur le formulaire ci-dessous.

Zoom Lens 12x with 12mm fine adjustment range	(1001890)
c-mount coupler for connecting a camera	(1001894)
2 types of adapters :	A 1x (1001891)
	A 2x (1001892)
standard lens attachment:	L 2 x (1001897)

optional additional lens attachments:	L 0,25 x (1001895)
	L 0,5 x (1001896)

Combinations of the zoom lens with these components give this performance :

Lens Attachment	Working Distance (mm)	Camera Format	A 1x	A 2x	Resolution (μm)	Depth of Field (mm)
			Low - High	Low - High	Low - High	Low - High
L 0,25 x	334	Mag. 1/2" CCD 2/3" CCD	0.15 - 1.80 55.2-4.6 mm 75.9-6.3 mm	0.29 - 3.5 27.6-2.3 mm 38.0-3.2 mm	36 - 7	47 - 1.6
L 0,5 x	160	Mag. 1/2" CCD 2/3" CCD	0.29 - 3.5 27.6-2.3 mm 37.9-3.2 mm	0.58 - 7.0 13.8-1.1 mm 19.0-1.6 mm	18 - 3	12 - 0.4
Without	86	Mag. 1/2" CCD 2/3" CCD	0.58 - 7.0 13.8-1.2 mm 19.0-1.6 mm	1.16 - 14 6.9 - 0.6 mm 9.5 - 0.8 mm	9 - 2	3 - 0.1
L 2 x	37	Mag. 1/2" CCD 2/3" CCD	1.16 - 14 6.9 - 0.6 mm 9.5 - 0.8 mm	2.3 - 28 3.5 - 0.3 mm 4.8 - 0.4 mm	5 - 1	0.75 - 0.03

Contribution à l'étude de la micro-explosion d'une goutte d'émulsion d'eau dans l'huile : impact de la granulométrie de la phase dispersée.

Afin de valoriser énergétiquement les déchets gras et huileux d'origine animale et végétale, il est nécessaire de faire varier leurs propriétés physiques. L'émulsification avec l'eau est considérée comme étant une technique prometteuse car elle permet d'obtenir une combustion complète et peu polluante. A la base de ces avantages il y a le phénomène de micro-explosion. L'objectif de ce travail est de contribuer à approfondir les connaissances sur les paramètres influant sur la micro-explosion, tels la taille de la phase dispersée dans l'émulsion. Les émulsions (μ -émulsion) sont d'abord caractérisées en fonction de la distribution de la taille de la phase dispersée par technique optique. En suite, grâce à une technique à capture d'image, il a été réalisé l'étude expérimentale de l'explosion des gouttelettes de d'eau dans l'huile, soumise à l'effet Leidenfrost. Les résultats montrent une nette dépendance à la taille des gouttelettes d'eau dispersées, des effets de la fragmentation par le phénomène de micro-explosion. En plus, une condition d'optimum a été identifiée.

L'influence de la température de vaporisation de l'eau dispersée dans l'émulsion est ensuite étudiée au moyen de la calorimétrie différentielle. Cette approche révèle une dépendance monotone à la taille de la phase aqueuse dispersée mettant en évidence l'existence d'un état métastable. Enfin, en utilisant une technique optique appelée ombroscopie et un système d'acquisition de la température, l'évolution du phénomène de la micro-explosion synchronisée à l'histoire thermique de la goutte est étudié. Les résultats sont en cohérence avec la première approche expérimentale.

Mots-clés : Microémulsion, Micro-explosion, Leidenfrost, Changement de phase, Métastabilité, Atomisation, Valorisation énergétique.

Contribution to the study of micro-explosion of a droplet of water in oil emulsion: impact of the size of the dispersed component.

To bring out animal fat and vegetable oily waste, it is necessary to vary their physical properties. The emulsification with water is considered a promising technique because it achieves complete combustion and low emissions. The reasons for these benefits lie in the phenomenon of micro-explosion. The objective of this work is to improve the knowledge about the parameters that affect the micro-explosion, such as the influence of the size of the dispersed component in the emulsion. Emulsions (micro-emulsions) are first characterized according to the size distribution of the dispersed phase by optical technique (microscope). Next, using a capture image technique, a first experimental study of the explosion of water in oil emulsion droplets, by Leidenfrost effect is carried out. The results showed a clear dependence of the effects of fragmentation of the phenomenon of micro-explosion, from the size of the dispersed water droplets. Moreover, an optimum condition has been identified. The influence of the vaporization temperature of the water dispersed in the emulsion is then investigated using differential scanning calorimetry. This approach has reveals a monotonic dependence to the size of the dispersed aqueous phase, highlighting the existence of a metastable state. Finally, using both, an optical technique called shadowgraphy and a temperature acquisition system, the evolution of the phenomenon of micro-explosion synchronized to the thermal history of the droplets is studied. The results are consistent with the first experimental approach.

Keywords: Microemulsion, Micro-explosion, Leidenfrost, Phase change, Metastability, Atomization, Energy recovery.

MURA Ernesto