

Liste des principaux symboles et abréviations

Symbole	Définition	Unité
α_i	Poids du mode d'une distribution i	[-]
α	Paramètre de taille d'une goutte	[-]
γ	Tension superficielle	[N.m ⁻¹]
η	Viscosité cinématique	[Pa.s]
θ	Angle de diffusion (angle zénithal)	[deg]
λ_0	Longueur d'onde du laser dans l'air	[μm]
λ_e	Longueur d'onde du laser dans le milieu extérieur	[μm]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
σ	Ecart-type sur le diamètre (demi-largeur distribution gaussienne)	[nm ou μm]
ϕ	Angle de diffusion azimuthal	[deg]
χ	Symbole utilisé pour la polarisation (1 : perpendiculaire, 2 : parallèle)	
ω_0	Rayon au col d'un faisceau gaussien	[mm]
d	Diamètre de particule (Chapitre 5)	[mm]
e	Indice utilisé pour désigner les propriétés du milieu extérieur	
exp	Indice utilisé pour désigner une grandeur expérimentale	
f_n	Distribution granulométrique en nombre des gouttes, normée	
f_v	Distribution granulométrique en volume des gouttes, normée	
g_d	Gain du détecteur	
k	Vecteur d'onde	
m_1	Indice de réfraction du milieu extérieur (eau ou air)	[-]
m_2	Indice de réfraction de la particule dans l'air	[-]
m	Indice de réfraction relatif de la particule ($m = m_2 / m_1$)	[-]
p	Indice utilisé pour désigner les propriétés des gouttes	
th	Indice utilisé pour désigner une grandeur théorique	
y	Coordonnée cartésienne	[m]
z	Coordonnée cartésienne	[m]
C_i	Concentration en soluté dans la phase i	[mol.L ⁻¹]
$C_{abs,p}$	Sections efficaces d'absorption des gouttes	[m ²]
$C_{ext,p}$	Sections efficaces d'extinction des gouttes	[m ²]
$C_{sca,p}$	Sections efficaces de diffusion des gouttes	[m ²]

$C_{n,p}$, $C_{v,p}$	Concentration en nombre et en volume des gouttes	[m ⁻³], [m ³ / m ³]
$D_{h,p}$	Diamètre hydrodynamique d'une goutte	[nm] ou [μm]
D_p	Diamètre géométrique d'une goutte	[nm] ou [μm]
$\overline{D}$	Diamètre moyen d'une distribution de gouttes	[nm] ou [μm]
D_{distri}	Coefficient de distribution	[-]
D_i	Coefficient de diffusion du soluté dans la phase i	[mm ² .s ⁻¹]
F_n	Vecteur distribution en nombre de gouttes	[-]
F_v	Vecteur distribution en volume de gouttes	[-]
I	Intensité électromagnétique diffusée	[S.I.]
$S_{1,2}$	Amplitude de diffusion pour la polarisation perpendiculaire (indice 1) ou parallèle (indice 2)	[S.I.]
T_e, T_p	Températures du milieu et de la goutte	[°C]

Acronymes	Définition
AEC	Arc-en-ciel
CAM	<i>Complex angular momentum theory</i> (Théorie du Moment Complexe Angulaire)
CARS	<i>Critical angle refractometry and sizing technique</i> (Technique de refractométrie et granulométrie à l'angle critique)
DAC	Diffraction arc-en-ciel
GPOA	<i>Geometrical and Physical Optics Approximation</i> (Approximation d'Optique Géométrique et Physique)
GRT	<i>Global rainbow technique</i> (technique arc-en-ciel sur ensemble de particules)
LIF, PLIF	<i>Light Induced Fluorescence</i> (Fluorescence induite par laser), <i>Planar Light Induced Fluorescence</i> (Fluorescence planaire induite par laser)
LSQ	<i>Least square method</i> (méthode des moindres carrés)
NNLSQ	<i>Non negative least square method</i> (méthode des moindres carrés avec solution non négative)
OG	Optique géométrique
PDA	<i>Phase Doppler anemometry</i> (Interférométrie Phase-Doppler)
PDF	<i>Probability density function</i> (densité de probabilité)
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i> (Vélocimétrie par image de particules)
SRT	<i>Standard rainbow technique</i> (technique arc-en-ciel sur particule individuelle)
TBP	Tributylphosphate
TLM, TLMG	Théorie de Lorenz-Mie, Théorie de Lorenz-Mie Généralisée
TPH	Tétrapropylène hydrogéné

Chapitre 1 Introduction	1
1.1 Retraitement du combustible nucléaire.....	1
1.2 Extraction liquide-liquide et procédé PUREX.....	3
1.3 Importance des développements numériques et expérimentaux	3
1.4 Techniques expérimentales de caractérisation de la phase dispersée	4
1.5 Plan argumenté du manuscrit	6
Chapitre 2 Arc-en-ciel : principe, modélisation et exploitation	9
2.1 Le phénomène de l'arc-en-ciel.....	9
2.2 Modélisation de l'arc-en-ciel de gouttes uniques	10
2.2.1 Optique géométrique (GOA) et modèle hybride (GPOA)	10
2.2.2 Théorie d'Airy	13
2.2.3 Approximation dérivée de la théorie du moment complexe angulaire (CAM)...15	
2.2.4 Théorie de Lorenz-Mie (TLM).....	15
2.2.5 Théorie de Debye	20
2.2.6 Autres approches électromagnétiques.....	21
2.2.7 Comparaisons numériques	22
2.3 Modélisation de l'AEC produit par des nuages de gouttes	30
2.3.1 Diffusion de la lumière par un nuage de particules optiquement dilué	31
2.3.2 Etude numérique des tendances	32
2.4 Diffractométrie arc-en-ciel (DAC) : état de l'art.....	33
2.4.1 Caractérisation de gouttes individuelles (SRT).....	34
2.4.2 Caractérisation de nuages de gouttes (GRT).....	35
2.4.3 Précisions obtenues dans la littérature.....	36
2.4.4 Autres biais et limites constatées	37
2.5 Conclusion.....	41
Chapitre 3 Dispositif expérimental et traitement des signaux	43
3.1 Boucles fluides et mélanges étudiés.....	43
3.1.1 Boucles fluides.....	43
3.1.2 Propriétés des fluides utilisés	45
3.2 Système d'imagerie par ombroscopie optique	49
3.2.1 Dispositif optique.....	49
3.2.2 Système de synchronisation	50
3.2.3 Analyse des images : détection, validation et calibration.....	51
3.3 Diffractomètre à l'angle d'arc-en-ciel : système expérimental	57
3.3.1 Formation du volume optique de mesure	57
3.3.2 Optique de détection	58
3.3.3 Procédure de calibration	60
3.4 Diffractomètre à l'angle d'arc-en-ciel : post-traitement des signaux	62
3.4.1 Enregistrement et bruit de fond	62
3.4.2 Compensation du gain et de l'offset.....	63
3.4.3 Filtrage par ondelettes.....	64
3.5 Diffractomètre à l'angle d'arc-en-ciel : inversion des signaux	66
3.5.1 Signaux produits par des gouttes uniques	66
3.5.2 Signaux produits par des nuages de gouttes	72

3.6	Conclusion.....	79
Chapitre 4	Résultats expérimentaux sur des gouttes en écoulement	81
4.1	Expériences sur des gouttes isolées	81
4.1.1	Conditions opératoires et exemples de signaux expérimentaux.....	81
4.1.2	Méthode des moindres carrés	83
4.1.3	Méthode d'inversion basée sur l'analyse fréquentielle du <i>ripple</i>	90
4.2	Expériences sur des nuages de gouttes	94
4.2.1	Conditions opératoires et exemples de signaux expérimentaux.....	94
4.2.2	Inversion algébrique directe (algorithme NNLSQ).....	95
4.2.3	Méthode dite des moindres carrés.....	96
4.3	Diffraction à l'angle critique	102
4.3.1	Montage expérimental.....	102
4.3.2	Expériences sur des bulles isolées.....	102
4.3.3	Expériences sur des nuages de bulles	104
4.4	Conclusion.....	105
Chapitre 5	Etude de l'extraction sur goutte sessile	107
5.1	Problématique	107
5.2	Hypothèses et choix des fluides	108
5.2.1	Premières hypothèses, définitions et rappels (loi de Fick et constantes)	108
5.2.2	Choix des fluides.....	110
5.3	Modèles de diffusion moléculaire.....	116
5.3.1	Gradients externes et différences finies (modèle n°1).....	116
5.3.2	Diffusion unidimensionnelle (modèle n°2)	117
5.3.3	Goutte rigide (modèle n°3)	120
5.3.4	Conditions imposées à la surface (modèle n°4)	121
5.4	Modélisation de la diffusion de la lumière par un objet stratifié	122
5.5	Etude numérique : profils de concentration et leurs effets sur l'arc-en-ciel....	122
5.5.1	Extraction du milieu vers la goutte.....	123
5.5.2	Extraction de la goutte vers le milieu.....	128
5.6	Etude expérimentale	130
5.6.1	Dispositif et méthodologie.....	130
5.6.2	Exemples de signaux	130
5.6.3	Résultats expérimentaux	132
5.7	Analyses des AEC	133
5.7.1	Forme de l'arc-en-ciel et autres caustiques.....	133
5.7.2	Inversions de signaux synthétiques.....	134
5.7.3	Inversion de signaux expérimentaux	136
5.8	Conclusion.....	140
Chapitre 6	Conclusion et perspectives	143
Chapitre 7	Références	149

Figure 1-1 : Schémas simplifiés du (a) cycle du combustible nucléaire en France et (b) grandes étapes du retraitement du combustible nucléaire utilisé.	2
Figure 1-2 : Schéma simplifié du principe de l'extraction liquide-liquide.	3
Figure 1-3 : (a) Image ombroscopique de gouttes de TPH en ascension dans de l'eau ; (b) arc-en-ciel produit par ce même nuage.	5
Figure 2-1 : Tracé des principaux rayons qui contribuent aux structures de basse fréquence ($p=2$) et haute fréquence ($p=0$ et $p=2$) de l'AEC primaire. m_1 et m_2 représentent l'indice de réfraction du milieu environnant et de la particule, i_1 et i_2 l'angle d'incidence et l'angle de réfraction avec τ et τ' leurs complémentaires respectifs, θ l'angle de diffusion, λ_0 la longueur de l'onde incidente dans l'air, k le module du vecteur d'onde, D le diamètre de particule, $\mathbf{n}$ le vecteur normal à la surface de la sphère au point d'impact du rayon incident, $\mathbf{i}$ le vecteur directeur du rayon incident, E_1 et E_2 les composantes du champ électrique. Calcul correspondant à une goutte d'huile dans l'eau, d'indice relatif $m=1,068$	10
Figure 2-2 : Systèmes de coordonnées pour la Théorie de Lorenz-Mie (d'après Bohren et Huffman [48]).	16
Figure 2-3 : Systèmes de coordonnées pour la Théorie de Lorenz-Mie pour un cylindre de section circulaire uniaxe et à gradient radial d'indice [52, 53].	20
Figure 2-4 : Diffusion par une fibre optique à gradient radial d'indice : (a) Profil d'indice et (b) Simulation de l'influence de la discrétisation du profil d'indice sur l'évolution relative des coefficients d'efficacité de diffusion (cas limite : $L=5000$, Q_{sca} désigne le coefficient d'absorption, TM et TE une onde de polarisation parallèle ou perpendiculaire).	20
Figure 2-5 : Schéma de principe de la décomposition de Debye : le champ incident et le champ diffusé sont décomposés en ondes partielles ayant subi p réflexions sur l'interface particule/milieu extérieur [20].	21
Figure 2-6 : Comparaison des diagrammes de diffusion au voisinage de l'angle du premier AEC pour une goutte d'un millimètre de diamètre avec $m=1,068$, d'après la TLM, la théorie de Debye (uniquement $p=2$), la théorie d'Airy et le modèle hybride d'optique géométrique (rayons $p=0$ à 8), en polarisation parallèle. Le zoom montre le détail de la structure d'ondulation (hautes fréquences) du diagramme de diffusion.	23
Figure 2-7 : Evolution avec le diamètre du rapport des intensités et de la position angulaire des premières franges brillantes ($n=1, 3$ & 5) d'après les théories de Debye ($p=2$) et d'Airy ($m=1,068$, polarisation parallèle).	23
Figure 2-8 : Diagrammes de diffusion au voisinage de l'angle d'AEC pour différentes gouttes de diamètre (a) 50, (b) 100, (c) 400 et (d) 1600 μm d'après la TLM, la théorie de Debye (rayons $p=2$), la théorie d'Airy (rayons $p=2$) et le modèle hybride (rayons $p=0$ à 8) : polarisation parallèle, $m=1,068$	24
Figure 2-9 : (a) Positions angulaires selon l'optique géométrique des angles d'AEC et de Brewster en fonction de l'indice de réfraction relatif. (b) Intensités et rapport des ondes partielles $p=2$ et $p=0$ pour la polarisation parallèle pour l'angle d'AEC donné par l'optique géométrique (calculs réalisés avec les séries de Debye pour une goutte de diamètre $D=200\mu\text{m}$).	26

Figure 2-10 : Diagrammes de diffusion au voisinage de l'AEC pour une particule de diamètre $D=1\text{mm}$ qui interagit avec une onde plane, polarisations parallèle et perpendiculaire pour (a) $m=1,335$ et (b) $1,068$, calculés avec la TLM.....	27
Figure 2-11 : (a) Figure 2-10 (b) après normalisation par l'aire sous la courbe ; (b) Diagrammes montrant les deux premiers AEC, après normalisation par l'intégrale de chaque diagramme.....	27
Figure 2-12 : Evolution selon la TLM du <i>ripple</i> pour les polarisations parallèle et perpendiculaire en fonction de l'indice relatif (respectivement $1,0356$, $1,0681$, $1,1005$ et $1,1329$) pour une goutte de 1mm de diamètre.....	28
Figure 2-13 : Intensité des ondes partielles $p=0$ à $p=8$ dans le cas (a) d'une goutte d'eau de 1mm de diamètre dans de l'air, en polarisation perpendiculaire et (b) d'une goutte d'huile de 1mm de diamètre dans de l'eau en polarisation parallèle.	29
Figure 2-14 : Spectre de fréquence angulaire d'une goutte d'eau dans de l'air et d'une goutte de d'huile dans de l'eau de diamètre 1mm . La transformée de Fourier a été calculée à partir d'un diagramme de plage angulaire $135\text{-}165$ deg pour le cas eau-air et $65\text{-}80$ deg pour le cas huile-eau. Les pas angulaires sont de 1.10^{-4} deg.....	29
Figure 2-15 : Evolution des deux fréquences angulaires dominantes du <i>ripple</i> en fonction de l'indice de réfraction et du diamètre.	30
Figure 2-16 : Evolution du signal AEC pour une goutte d'eau millimétrique dans l'air à différentes longueurs d'ondes (calculs effectués avec la TLM, polarisation parallèle).....	30
Figure 2-17 : Illustration des différents régimes de diffusion de la lumière par un milieu particulaire de densité optique croissante : (a) diffusion simple, (b) diffusion multiple et (c) diffusion dépendante [3].....	31
Figure 2-18 : Diagrammes de diffusion au voisinage de l'AEC pour une distribution normale de gouttes sphériques. Influence : (a) du diamètre moyen pour un écart-type et un indice constants ; (b) de l'écart-type pour un diamètre moyen et un indice constants ; (c) de la partie réelle de l'indice pour un diamètre moyen et un écart type constants ($\lambda=0,532\mu\text{m}$, et une polarisation parallèle, théorie de Debye ($p=2$)).	32
Figure 2-19 : comme la Figure 2-18 mais pour des distributions log-normales.....	33
Figure 2-20 : Etude des AEC générés par des distributions normales et log-normales. (a) Evolution de la visibilité d'un nuage de diamètre moyen $500\mu\text{m}$ en fonction de l'écart-type relatif en diamètre, pour 200 particules. (b) Evolution de l'intensité de la première frange en fonction du diamètre moyen, à écart-type et nombre de particules constants. (c) Evolution de l'étalement angulaire (entre les franges $n=1$ et $n=2$) en fonction du diamètre moyen, à écart-type et nombre de particules constants ; ($\lambda=0,532\mu\text{m}$, et une polarisation parallèle).	33
Figure 2-21 (d'après [11]) : Schéma de principe de la DAC pour la caractérisation de (a) particules individuelles ou (b) d'un ensemble de particules. (a) : (1) laser, (2) optique de focalisation, (3) volume de mesure (en jaune), (4) optique de Fourier de focale f , (5) caméra type CCD : 1D ou 2D ; (b) : (1) optique d'agrandissement et collimation et (2) volume de mesure élargi.....	34

Figure 2-22 (d'après [15]) : (a) Image d'un nuage de gouttes d'huile de silicone dans de l'eau ; (b) AEC global correspondant ; (c) comparaison des profils moyens de l'AEC expérimental et reconstruit ; (d) comparaison des distributions granulométriques obtenues.

..... 35

Figure 2-23 (d'après [13]) : Images omboscopiques de gouttes de toluène de différents diamètres en ascension libre dans de l'eau (a) 2mm, (b) 3mm, (c) 4,5mm. Idem dans le cas de gouttes de cyclohexyl acetate de diamètre (d) 2mm, (e) 3mm, (f) 4,5mm..... 39

Figure 2-24 (d'après [10]) : Représentation des rayons $p=1$ et $p=2$ pour une goutte sphérique avec et sans gradient d'indice radial. Les traits pleins et les pointillés correspondent au cas de la particule homogène et au cas de particule à gradient d'indice. La figure de droite représente l'évolution de l'indice au sein de la particule avec m_1 et m_2 pour l'indice au cœur et l'indice à la surface de la particule. A noter qu'à l'intérieur de la goutte, les rayons $p=2$ ont normalement des trajectoires courbes. 40

Figure 3-1 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la mesure sur des gouttes en mouvement..... 44

Figure 3-2 : Photographie des éléments de la boucle fluide composée de (a) pousse seringue, (b) boîtier électronique. 44

Figure 3-3 : Schéma de principe de la boucle fluide pour l'étude des transferts sur goutte sessile (ou pendante)..... 45

Figure 3-4 : Evolution de l'indice de réfraction (a) en fonction de la concentration pour différentes températures ; (b) en en fonction de la température pour différentes concentrations ; (c) évolution de l'indice relatif et de l'angle d'AEC en fonction de la température, pour une goutte de TPH pur..... 46

Figure 3-5 : Diagramme de stabilité de Clift, Grace et Weber issu de [97] et modifié pour mettre en évidence les fluides utilisés. 48

Figure 3-6 : Schéma du dispositif d'ombroscopie pour la visualisation et la granulométrie des trains et nuages de gouttes, des gouttes sessiles..... 50

Figure 3-7 : Photographies des quatre éléments-clefs du système d'imagerie : en haut, source blanche avec optique télécentrique ; en bas, caméra CMOS avec objectif et filtre Notch..... 50

Figure 3-8 : Schéma du dispositif de synchronisation (basé sur la détection des gouttes qui traversent le volume de mesure). 50

Figure 3-9 : Photographies des éléments du système de synchronisation composé (a) d'une diode laser, (b) d'une photodiode et (c) d'un boîtier de synchronisation. 50

Figure 3-10 : (a) Exemple de signal généré par la photodiode lors du passage d'une goutte de $1000\mu\text{m}$; (b) Signaux de synchronisation correspondants : signal TTL généré grâce à la photodiode (en jaune), signaux externes générés en réponse par les deux caméras (en bleu : AEC, en rose : ombroscopie). 51

Figure 3-11 : (a) Exemple d'image de bruit de fond et (b-c) d'images rejetées. 52

Figure 3-12 : (a) Goutte détectée : les cercles de couleur indiquent les diamètres horizontal (rose) et vertical (bleu) ; (b) Profils de la goutte : les diamètres horizontal et

vertical sont respectivement de 1189,6 et 1190,2 μm ; (c) Zoom de la fonction de contraste dans une des zones d'interpolation subpixel.	53
Figure 3-13 : Transformée de Hough sur un nuage de gouttes. Les gouttes non entourées de vert sont considérées comme floues et seront rejetées.....	54
Figure 3-14 : Procédure de calibration basée sur l'analyse des images de fils : (a) Image brute du fil de 0,35mm de diamètre situé au centre de la colonne ; (b) Image filtrée, normée et sphérisée de ce fil ; (c) Courbes de calibration finales en fonction du diamètre attendu des fils : diamètre en pixel des gouttes et longueur axiale du volume de mesure (ou profondeur).	55
Figure 3-15 : Evolution de l'image ombroscopique (normée et sphérisée) d'un fil de 0,45mm de diamètre en fonction de sa position sur l'axe optique (les croix vertes indiquent les mesures validées par le traitement automatisé). Distance entre deux cas consécutifs : 0,25mm.....	55
Figure 3-16 : Analyse de gouttes sessiles dont le diamètre horizontal et l'ellipticité estimés sont respectivement de (a) 910 μm et 6,8%, (b) 2300 μm et 3,3%, (c) 3900 μm et 10,5%.	57
Figure 3-17 : Photographie et schéma du dispositif expérimental de DAC pour l'analyse des trains et nuages de gouttes de TPH-Marcot dans l'eau.	57
Figure 3-18 : Photographies des éléments de l'optique d'émission du système DAC : (a) laser, (b) objectif de microscope, (c) fibre optique et coupleur, (d) collimateur, (e) lame demi-onde, (f) agrandisseur de faisceau et (g) miroir ou lame séparatrice.....	58
Figure 3-19 : Photographie des éléments de l'optique de détection du montage de DAC : (a) filtre interférentiel et (b) caméra CCD munie de son objectif réglé à l'infini.	59
Figure 3-20 : Schéma du montage complet pour la mesure (a) des trains et nuages de gouttes ; (b) des gouttes sessiles.	59
Figure 3-21 : Photographie du goniomètre et du miroir, éléments-clefs de la calibration.	60
Figure 3-22 : Quatrième étape de la calibration (procédure d'auto collimation). La position du goniomètre α vaut ici α_0	60
Figure 3-23 : Cinquième étape de la calibration : la position du spot vu par la caméra se déduit de la manière suivante : $\theta_2=180^\circ-2(\alpha-\alpha_0)$	60
Figure 3-24 : Courbe de calibration obtenue pour le couple (a) TPH-Marcot/Eau ; (b) Toluène-Acétone/Eau.....	61
Figure 3-25 : Interface graphique développée pour le traitement et l'inversion des images ombroscopiques et des signaux AEC.	62
Figure 3-26 : Exemples d'images : (a) du bruit de fond (optique et électronique) et (b) du signal de mesure brut (goutte de TPH de 1mm, visualisation de la bande de pixels extraits) ; (c) diagrammes correspondants.	63
Figure 3-27 : Principe de l'analyse multi résolution sur une base d'ondelettes.	64
Figure 3-28 : Exemples d'ondelettes (a) adaptées ou (b) peu adaptées pour le filtrage passe-bas des signaux AEC.....	65

Figure 3-29 : Influence de l'ondelette sur le filtrage passe-bas du signal (numérique : $\lambda=532\text{ nm}$, $m_2=1,42150$, $m_1=1,33272$).	66
Figure 3-30 : Décomposition du signal d'une goutte de $250\text{ }\mu\text{m}$, le signal rouge est le signal de base et le signal jaune est la somme des détails.	66
Figure 3-31 : Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC pour une goutte de TPH dans de l'eau, de diamètre $1,2\text{mm}$ et d'indice de réfraction $1,4263$	67
Figure 3-32 : Simulations d'AEC produits par des nuages de particules : (a) avec la théorie d'Airy, d'après [113] le premier point d'inflexion est fixe ; (b) nos simulations avec la théorie de Debye et nos conditions expérimentales montrent un léger décalage qui augmente quand le diamètre diminue.....	68
Figure 3-33 : Evolution typique du résidu global ou norme euclidienne (L^2) de la différence pour (a) un diagramme synthétique et (b) un signal expérimental (pour les deux cas le diamètre et l'indice sont quasiment identiques : $D\#1000\mu\text{m}$ et $m_2\#1,4235$).....	70
Figure 3-34 : Inversion de diagrammes synthétiques avec la méthode des trois franges et la méthode des moindres carrés sur diagrammes complets : (a) diamètres et (b) indices.....	71
Figure 3-35 : Inversion de diagrammes synthétiques avec la méthode des trois franges pour différentes initialisations (les plages de la base utilisée en indices et diamètres sont respectivement $1,4230\text{-}1,4319$ et $650\text{-}1550\mu\text{m}$).....	72
Figure 3-36 : Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC pour un nuage de gouttes de TPH-Marcol ($98,5\%\text{-}1,5\%$) dans de l'eau (diamètre moyen : $560\mu\text{m}$; écart-type $74\mu\text{m}$; indice de réfraction : $1,4248$ à $24,5\text{ degC}$).....	72
Figure 3-37 : Méthodes d'estimation de paramètres sur diagrammes complets : cas de nuages monomodaux synthétiques de composition et granulométrie très variables	76
Figure 3-38 : Méthode d'estimation de paramètres sur diagrammes complets : cas d'un nuage synthétique trimodal : (a) diagramme AEC synthétique et reconstruits avec différentes hypothèses (distribution avec 1, 2 ou 3 modes) ou méthode de méthode de Monte Carlo ; (b) distributions granulométriques correspondantes ; (c) évolution du résidu global en fonction de l'indice de réfraction ; (d) graphique comparant les différents résidus.....	77
Figure 3-39 : Distributions synthétiques utilisées pour tester la robustesse de la méthode de Monte Carlo vis-à-vis du nombre de gouttes composant le nuage. Dans les quatre cas illustrés on compte 1000 gouttes par mode : (a) $\bar{D} = 250\mu\text{m}$, $\sigma = 10\mu\text{m}$; (b) $\bar{D}_1 = 450\mu\text{m}$, $\sigma_1 = 40\mu\text{m}$, $\bar{D}_2 = 600\mu\text{m}$, $\sigma_2 = 25\mu\text{m}$; (c) $\bar{D} = 750\mu\text{m}$, $\sigma = 155\mu\text{m}$ et (d) $\bar{D} = 1000\mu\text{m}$, $\sigma = 20\mu\text{m}$, avec pour tous les cas $m = 1,4254$	78
Figure 3-40 : Statistiques estimées à l'aide de la méthode de Monte Carlo pour des signaux synthétiques correspondant à des nuages composés d'un nombre croissant de gouttes (de 10 à 10^6) et de granulométries très différentes (voir les distributions de la Figure 3-39). Le calcul direct de l'AEC est réalisé uniquement avec la TLM. Les matrices utilisées pour l'inversion ont été calculées soit avec la TLM, soit la théorie d'Airy ou bien la GOA....	78
Figure 4-1 : Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC respectivement pour une goutte de TPH pur (d'indice de réfraction $1,4263$ à 20°C) dans de l'eau et de diamètre $1,2\text{mm}$;	

(c) zoom mettant en évidence la structure de *ripple* ; (d) diagramme en intensité de l'AEC de (b)..... 82

Figure 4-2 : AEC obtenus pour des gouttes de diamètre : (a, d) 700 μ m, (b, e) 1000 μ m et (c,f) 1600 μ m composées respectivement de (a,b,c) 0% et (d,e,f) 12% de Marcol. (g, h, i) images ombroscopiques qui correspondent aux cas (d, e, f). 83

Figure 4-3 : (a) Norme des résidus de la méthode inverse. Son minimum identifie le couple solution recherché. (b) Diagramme AEC expérimental et reconstruit correspondant. 84

Figure 4-4 : Méthode des moindres carrés : (a) évolution du diamètre obtenu sur goutte unique en fonction du diamètre mesuré par ombroscopie ; (b) évolution de l'indice de réfraction obtenu par DAC en fonction de l'indice mesuré au réfractomètre d'Abbe. Les indices sont également convertis en concentrations de Marcol..... 85

Figure 4-5 : (a) Projection de la surface obtenue après calcul de la norme des résidus ; (b) Image binarisée. La croix rouge indique le centre de l'ellipse et la croix verte le minimum absolu de la surface représentée en (a)..... 86

Figure 4-6 : Minimum de la cuvette. (a) Détermination du diamètre sans et avec rotation des axes propres ; (b) Détermination de l'indice sans rotation (la rotation n'a quasiment aucune influence pour les indices)..... 86

Figure 4-7 : Méthode d'approximation des surfaces. Résultats obtenus pour (a) le diamètre en comparaison avec les diamètres obtenus par ombroscopie ; (b) l'indice de réfraction en comparaison avec les indices mesurés au réfractomètre d'Abbe. Les indices sont également convertis en concentration de Marcol. 87

Figure 4-8 : Evolution (a) du diamètre moyen, (b) de l'indice moyen et du temps total de calcul pour l'inversion de gouttes uniques. Les pointillés indiquent les valeurs moyennes mesurées par ombroscopie et réfractométrie d'Abbe. 88

Figure 4-9 : Evolution du (a,b) diamètre, (c,d) de l'écart-type, et (e,f) de l'indice de réfraction pour deux trains de gouttes de gouttes uniques (a,c,e : solution à 1,5% et b,d,f : solution à 3%), données inversées en sommant progressivement les signaux AEC. 89

Figure 4-10 : Représentation du test de reproductibilité des mesures pour deux diamètres donnés (700 et 1040 μ m) avec différentes solutions. Les statistiques correspondantes sont dans le Tableau 6. Les courbes en pointillés représentent des fits gaussiens..... 90

Figure 4-11 : Comparaisons entre les fréquences F_2 , F_3 , $F_{ripple,0}$ pour une goutte d'huile dans de l'eau, les relations comparées sont celles déterminées à partir des diagrammes théoriques. 91

Figure 4-12 : (a) Exemple de signaux expérimentaux et (b) leurs transformées de Fourier sans et avec moyenne de spectres (traits pointillés/pleins). 92

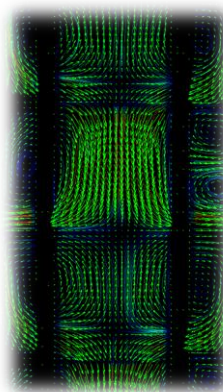
Figure 4-13 : (a) Exemples de transformées de Fourier de diagrammes théoriques (plage angulaire de 65 à 95deg et pas angulaire de de 1.10^{-4} deg pour les calculs) ; (b) Comparaison d'un signal expérimental et de signaux théoriques dont les diamètres sont déterminés à partir des fréquences F_2 et F_3 du signal expérimental. 92

Figure 4-14 : Calculs TLM sur la plage angulaire de 65 à 95deg avec un pas angulaire de 1.10^{-4} deg. (a) Evolution des fréquences F_2 et F_3 en fonction du diamètre et pour différents indices ; (b) Estimation automatisée du diamètre à partir de l'analyse des fréquences F_2 et F_3 pour un indice $m_2=1,4270$.	93
Figure 4-15 : Résultats expérimentaux sur gouttes individuelles. Diamètre estimé par l'analyse des fréquences du <i>ripple</i> en fonction du diamètre mesuré par ombroscopie pour (a) F_2 et (b) F_3 .	93
Figure 4-16 : (a,b) Images ombroscopiques de nuages de gouttes contenant respectivement 1,5% et 3% de Marcol, (b,c) champs diffusés dans le plan de Fourier de la lentille de collection et (e,f) profils AEC correspondants dans le plan équatorial. La granulométrie et l'indice moyen à 24,5°C du nuage (a,c,e) sont de respectivement $530\pm 80\mu\text{m}$ et $m_2=1,4248$; $700\pm 170\mu\text{m}$ et $m_2=1,4255$ pour le nuage (b,d,f).	94
Figure 4-17 : Exemple de distribution granulométrique obtenue avec la méthode NNLSQ (sans régularisation autre que la positivité de la PDF) et (b) reconstructions du signal AEC à partir des paramètres estimés avec la méthode NNLSQ ou déduits par ombroscopie et réfractométrie d'Abbe.	96
Figure 4-18 : Comparaison des résultats obtenus avec NNLSQ (sans correction du volume de mesure ombroscopique) : (a) différences sur les diamètres moyens et écarts-types ; (b) indices.	96
Figure 4-19 : (a) Diagrammes AEC expérimental et reconstruits pour un nuage type ; (b) évolution de la norme des résidus sur la plage d'indices choisis pour l'inversion ; (c) distributions granulométriques.	97
Figure 4-20 : Différences entre les estimations de (a) l'indice et (b) des deux premiers moments statistiques des distributions granulométriques obtenues sur nuages. Les mesures ombroscopiques ne sont pas corrigées du volume de mesure.	98
Figure 4-21 : Distributions granulométriques obtenues pour un nuage contenant 1,5% de Marcol. Technique DAC sur nuage et Ombroscopie sans et avec correction du volume de mesure pour $D>200\mu\text{m}$.	99
Figure 4-22 : Différences entre les estimations des deux premiers moments statistiques des distributions granulométriques obtenues sur des nuages de différentes compositions. Les mesures ombroscopiques sont corrigées du volume de mesure avec les méthodes ' <i>min</i> ', ' <i>mean</i> ', ' <i>gradient</i> '. Les résultats AEC restent inchangés par rapport à ceux de la Figure 4-21.	99
Figure 4-23 : Evolution du (a,b) diamètre moyen et (c,d) l'écart-type, de (e,f) l'indice de réfraction pour des (a,c,e) nuages ponctuels et (b,d,f) nuages cumulés.	101
Figure 4-24 : Etude de bulles uniques par diffusion critique : (a) image en transmission d'une bulle d'air de $600\mu\text{m}$ en ascension dans l'eau et (b) diagramme critique correspondant.	103
Figure 4-25 : (a) Evolution du résidu avec le diamètre et l'indice pour la goutte de la Figure 4-24 ; (b) comparaison des diagrammes expérimental et reconstruit.	103
Figure 4-26 Diamètres obtenus sur bulles individuelles : diffusion critique versus ombroscopie.	103

Figure 4-27 Etude par diffusion critique d'un nuage de bulles d'air, de diamètre moyen 560 μ m et d'écart-type 14,7 μ m, en ascension dans de l'eau : (a) image type obtenue par ombroscopie et (b) diagramme critique correspondant.....	104
Figure 4-28 Exemples de résultats obtenus avec la diffusion critique sur nuages de bulles : (a,c) diagrammes critiques expérimentaux et reconstruits ; (b,d) distributions granulométriques obtenues par diffusion critique et ombroscopie (non corrigée du volume de mesure).	105
Figure 5-1 : Représentation de la diffusion des molécules d'acétone (voir plus loin) depuis la phase continue externe (eau) au sein de la goutte (phase dispersée composée de toluène). A l'interface, le profil de concentration est discontinu.	108
Figure 5-2 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en acide nitrique lorsque l'acide est (a) dans la phase organique (TBP/TPH) ou (b) phase aqueuse. .	110
Figure 5-3 : Evolution du profil de concentration en acide de la goutte (TPH/TBP) pour différents instants avec d=0,25mm. Le pas en temps entre deux courbes est de 50ms, la simulation démarre à 0s (r=1 correspond à l'interface de la goutte).	111
Figure 5-4 : Evolution avec le temps de la concentration dans chacune des 10 couches concentriques qui décrivent le profil interne de la goutte de diamètre d=0,25mm.	111
Figure 5-5 : Evolution avec le temps des profils d'indice absolus et relatifs de la goutte, d=0,25mm.	112
Figure 5-6 : Evolution avec le temps de l'indice moyen de la goutte pour différents diamètres nominaux.	112
Figure 5-7 : Evolution du temps t_{99} en fonction du diamètre de la goutte et pour trois couches.	112
Figure 5-8 : Evolution de Δm et Δm_r en fonction de la concentration initiale de la phase continue ou en fonction de la concentration finale de la goutte.	113
Figure 5-9 : Evolution de l'angle d'AEC en fonction de la concentration initiale de la phase continue ou en fonction de la concentration finale de la goutte.	114
Figure 5-10 : Evolution de l'indice de mélanges à base de toluène et d'acétone en fonction de (a) la température et (b) la concentration massique en acétone.	115
Figure 5-11 : Evolution de l'indice de mélanges à base d'eau et d'acétone en fonction de (a) la température et (b) la concentration massique en acétone.	115
Figure 5-12 : Schéma du modèle unidimensionnel à interface fixe. A t=0, la phase externe (milieu 1) est chargée en acétone alors que la goutte (assimilée au milieu 2) n'en contient pas.	118
Figure 5-13 : Explication du calcul de la concentration moyenne en acétone dans la goutte. n représente la quantité de matière.	120
Figure 5-14 Modèle de diffusion n°1 basé sur les « différences finies » : évolution de (a) la concentration, (b) l'indice de refraction (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).	124

Figure 5-15 Modèle de diffusion n°2 « unidimensionnel » : évolution de (a) la concentration, (b) l'indice de refraction (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).	124
Figure 5-16 Modèle de diffusion n°3 de la « goutte rigide » : évolution de (a) la concentration, (b) l'indice de refraction (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).	124
Figure 5-17 Modèle n°4 avec « condition à la surface » : évolution de (a,c) la concentration, (b,d) l'indice de réfraction pour des nombres de Biot de $B_i=1$ et 1.10^6 respectivement (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).	125
Figure 5-18 : Comparaison des évolutions temporelles prédites par les quatre modèles de diffusion concernant la position angulaire de la première frange de l'AEC pour trois diamètres de gouttes : (a) tous les cas traités sont présentés, avec pour plus de visibilité uniquement les cas (b) $d=1\text{mm}$, (c) $d=2\text{mm}$ et (d) $d=3\text{mm}$.	126
Figure 5-19 : Calcul avec le modèle de diffusion moléculaire n°1 de l'évolution de la position de la première frange de l'AEC en fonction (a) du temps, diamètre (en mm) et de la température, et (b) pour différents ε_0 en considérant la concentration de la phase continue constante ou variable.	127
Figure 5-20 : Evolution des temps t_{50} et t_{99} pour les modèles 1 et 3 en fonction de (a) le diamètre de la goutte, (b) le coefficient de diffusion de l'acétone dans la goutte de toluène, (c) la concentration initiale de la goutte et (d) le coefficient de distribution.	128
Figure 5-21 Modèle n°1 basé sur les différences finies : évolution avec le temps des profils de (a) concentration et (b) d'indice de refraction lors de l'extraction depuis la goutte vers le milieu extérieur.	129
Figure 5-22 Modèle n°3 de la goutte rigide : évolution avec le temps des profils de (a) concentration et (b) d'indice de refraction lors de l'extraction depuis la goutte vers le milieu extérieur.	129
Figure 5-23 Modèle n°3 de la goutte rigide: évolution de la position de la première frange en fonction du temps et du diamètre lors de l'extraction depuis la goutte vers le milieu extérieur.	130
Figure 5-24 : Goutte sessile de TPH pur dans de l'eau et de diamètres horizontal 2,55mm et vertical 2,61mm. Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC.	131
Figure 5-25 : Goutte sessile de Toluène pur dans de l'eau et de diamètres horizontal 1,31mm et vertical 1,3mm. Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC.	131
Figure 5-26 : Images ombroscopiques et signaux AEC obtenus pour deux gouttes avec des diamètres similaires mais un transfert inverse. Conditions de départ de l'expérience : (a,b) goutte contenant 95% de toluène et 5% d'acétone placée dans de l'eau pure (100%) ; (c,d) goutte contenant 100% de toluène placée dans une solution aqueuse composée de 95% d'eau et 5% d'acétone. Dans le deuxième cas le transfert est beaucoup plus lent et semble valider notre hypothèse d'un transfert essentiellement diffusif.	132

Figure 5-27 : Exemples de résultats expérimentaux : (a) image ombroscopique, image et profils DAC d'une goutte de 2900 μ m de diamètre composée initialement de toluène pur et qui se charge en acétone issu d'une suspension aqueuse à 5% en acétone. (b) Evolution de la position de la première frange de l'AEC au cours de l'extraction pour deux concentrations initiales en acétone du milieu externe (1% et 5%).	133
Figure 5-28 : Evolution au cours du temps de l'écart angulaire des franges de l'AEC pour des gouttes de 1 à 3mm.	133
Figure 5-29 : Résultats d'inversion des diagrammes AEC produits par des gouttes sessiles de toluène pur pour les (a) diamètres et (b) indices de réfraction.	134
Figure 5-30 : (a) Signal simulé numériquement auquel un bruit blanc a été ajouté et signal retrouvé par inversion; (b) évolution du résidu en fonction du temps de décalage...	136
Figure 5-31 : Evolution temporelle de la position de la première frange de 12 signaux expérimentaux (trois concentrations initiales de la phase continue et différents diamètres de gouttes de 1,3 à 3 mm). Les zones vides autour de 80 et 200s sont liées au temps nécessaire pour transférer les images depuis la mémoire de la caméra vers le PC.	137
Figure 5-32 : Diagrammes AEC expérimental et reconstruit, et images ombroscopiques associées, pour une concentration initiale de la phase aqueuse en acétone de (a,c) 1% à 6s et (b,d) 5% à 24s.	138
Figure 5-33 : Diagrammes AEC expérimental et reconstruit aux temps longs pour des concentrations en acétone (a) 1% et (b) 5% à 300s.	139
Figure 5-34 : Diagrammes expérimentaux et reconstruits d'une goutte de 2mm de diamètre, dans une solution initialement chargée à 5%. Le décalage temporel retrouvé est de 8s. Cinq diagrammes consécutifs, séparés d'un pas de 4s, sont utilisés pour l'inversion. Le premier et le dernier sont représentés (respectivement en rouge et vert).	140



Chapitre 1 Introduction

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans le cadre d'un contrat de collaboration de recherche entre le LGCI du CEA Marcoule (Laboratoire de Génie Chimique et Instrumentation du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), le laboratoire IUSTI (unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université d'Aix-Marseille) et l'école doctorale « Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique » (ED 353 de l'université d'Aix-Marseille). La bourse de thèse a été financée par le CEA.

1.1 Retraitement du combustible nucléaire

C'est une certitude, dans un monde de plus de sept milliards d'individus qui consomment, selon l'agence internationale de l'énergie, chacun annuellement 2800 kWh d'électricité et plus de deux tonnes d'équivalent pétrole, le recyclage de produits usés va devenir un enjeu primordial. Dans ce contexte, comme ils permettent de recycler les produits manufacturés, il est fort probable que l'ensemble des procédés de séparation, qu'ils soient hydro-métallurgiques ou pyro-métallurgiques, vont avoir une place de plus en plus significative dans l'industrie et la société. Parmi ces procédés, la séparation par extraction liquide-liquide présente certains avantages : faible besoin en énergie, rendement de séparation élevé et haute pureté des produits obtenus. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont trait à l'étude de ce procédé. Ils s'inscrivent en particulier dans l'ensemble des recherches conduites en France sur le cycle du combustible nucléaire, notion qui fait communément référence à la succession d'étapes appliquées à l'uranium consommé dans les centrales nucléaires, de son extraction à son recyclage. Toutefois, les résultats obtenus dans ce contexte spécifique sont transférables à l'ensemble des applications de l'extraction liquide-liquide.

Introduction

On peut rappeler qu'avec 19 centrales et 58 réacteurs sur le territoire national, l'électricité d'origine nucléaire représente à ce jour 78% de la consommation électrique française. Les réserves statiques en uranium encore disponibles, sur la base technologique des réacteurs actuels dits de deuxième génération, sont évaluées à un peu moins de 100 ans. De fait, dans un but économique, mais aussi écologique, il est important de recycler le combustible nucléaire utilisé. Pour ce faire, le CEA conduit depuis plus de 70 ans des recherches sur ces procédés de recyclage.

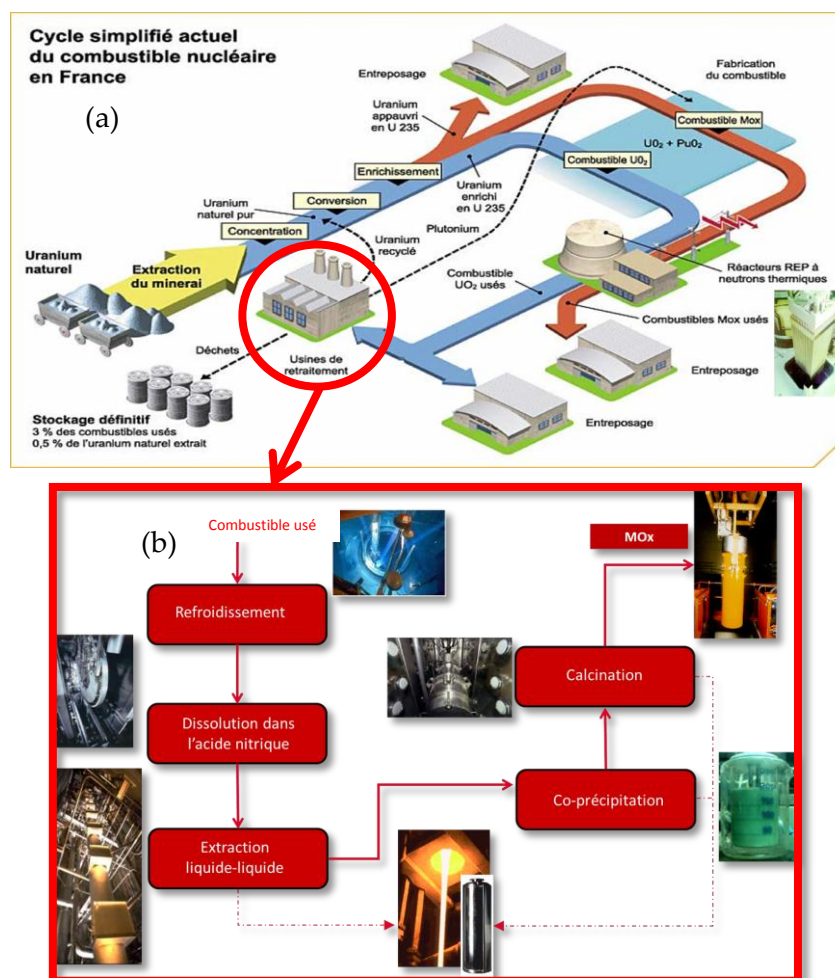


Figure 1-1 : Schémas simplifiés du (a) cycle du combustible nucléaire en France et (b) grandes étapes du retraitement du combustible nucléaire utilisé.

Avant de devenir un déchet hautement radioactif, de la mine au réacteur, le combustible subit de nombreuses opérations. La Figure 1-1 (a) représente le cycle simplifié du combustible nucléaire en France. La matière première en est l'uranium. Après extraction du minerai naturel, ce dernier est concentré sous forme d'octaoxyde de triuranium (U_3O_8) pour former un *yellowcake*. Les réacteurs de deuxième génération utilisent l'isotope ^{235}U . L'uranium naturel doit donc être enrichi en ^{235}U , c'est la deuxième étape du cycle. Puis, pour permettre l'utilisation en réacteur, le combustible est mis sous la forme d'une céramique. Après quatre années en réacteur, le combustible doit être remplacé. Il contient à ce moment-là encore plus de 95% d'uranium et 1% de plutonium qui sont recyclables. Il comprend aussi 4% de pro-

duits de fission et actinides mineurs, qui sont, en l'état de la recherche, considérés comme des déchets. C'est pourquoi il est intéressant de le retraiter à des fins de valorisation. C'est ce que fait, à une échelle industrielle, l'usine de la Hague depuis 1966. La Figure 1-1 (b) détaille les différentes étapes de ce retraitement. De façon simplifiée, après une étape de refroidissement, de cisailage mécanique et de dissolution dans une solution d'acide nitrique bouillante à haute molarité, les différents produits d'intérêt, essentiellement l'uranium et le plutonium, sont séparés *via* plusieurs cycles d'extraction liquide-liquide. Le plutonium est ensuite remis sous forme d'oxyde solide par précipitation et calcination. L'uranium et le plutonium peuvent être ainsi recyclés avec un taux de récupération de l'ordre de 99,9%.

1.2 Extraction liquide-liquide et procédé PUREX

L'extraction liquide-liquide, dont la Figure 1-2 rappelle brièvement le principe, est donc au cœur du retraitement. Dans ce procédé de séparation, deux phases non miscibles, généralement organique et aqueuse, dont l'une contient les produits d'intérêt et l'autre une molécule extractante, sont mises en contact sous la forme d'une émulsion. La mise en émulsion est fondamentale car elle permet d'augmenter la surface d'échange entre les fluides, couramment appelée aire interfaciale, donc le transfert entre les deux phases. Dans le cas du procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) industrialisé depuis les années 50, la phase organique est un mélange de TBP-TPH dans les proportions 30-70% (où la molécule extractante est le TBP) et la phase aqueuse est une solution d'acide nitrique contenant le combustible dissous. Après le transfert, les deux phases sont simplement à nouveau séparées par décantation.

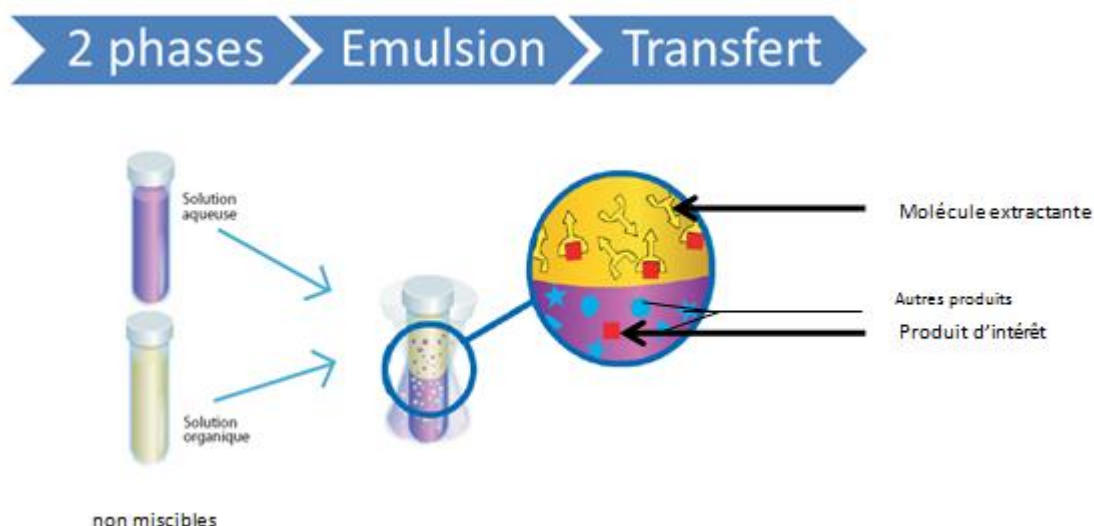


Figure 1-2 : Schéma simplifié du principe de l'extraction liquide-liquide.

1.3 Importance des développements numériques et expérimentaux

Le CEA conduit de longue date des recherches sur le retraitement du combustible nucléaire usé, à l'échelle du laboratoire pour le développement de nouveaux procédés mais également à une échelle plus importante, en soutien à l'industriel. Plusieurs étapes sont né-

cessaires pour valider la conception d'appareils dédiés comme pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire vers l'échelle industrielle. Si, par le passé, de nombreuses expériences ont été réalisées à une échelle industrielle, aujourd'hui, la conception de ces procédés de séparation repose sur une approche impliquant des essais et des développements sur des prototypes à petite échelle ainsi qu'une approche phénoménologique s'appuyant sur la mécanique des fluides et le génie des procédés. Un des points-clefs est l'étude des phénomènes de transport et de chimie, ainsi que leur couplage *via* une démarche numérique et expérimentale.

Sur le plan numérique, il s'agit de modéliser le procédé à toutes ses échelles, sur le plan expérimental, il s'agit de décrire le plus complètement possible un écoulement multiphasique dans lequel s'opère un transfert entre les phases (Figure 1-2).

Ceci revient à mesurer un certain nombre de paramètres cinétiques (vitesse de déplacement des phases), de paramètres dimensionnels (distribution de taille et de morphologie de la phase dispersée) et d'échanges entre les phases (mesure de compositions). C'est la raison pour laquelle, au LGCI, des prototypes à petite échelle des appareils typiques (dissolveurs à réservoir plat, extracteurs centrifuges, colonnes pulsées, etc.) sont développés et étudiés en veillant à respecter les lois de similitude. Dans ces appareils dédiés, les propriétés des écoulements (vitesses des phases, concentration, forme et déformation des gouttes de la phase dispersée, mais aussi composition de ces dernières) peuvent être caractérisées finement et précisément.

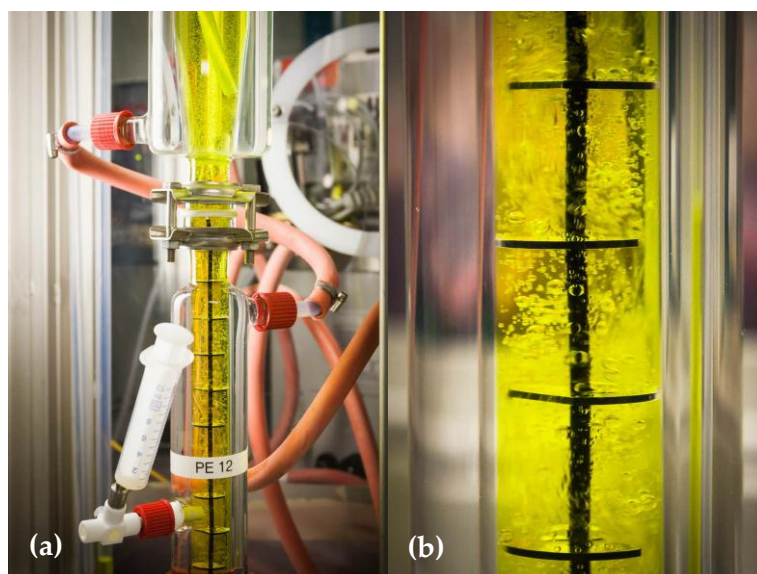


Figure 1-3 : Colonne d'extraction de laboratoire (a) et émulsion au sein d'une colonne en présence d'uranium.

1.4 Techniques expérimentales de caractérisation de la phase dispersée

La caractérisation de gouttes en écoulement est primordiale dans de nombreux domaines, notamment ceux de l'énergie (moteurs à combustion interne, régulation de chaleur par aspersion) ou des matériaux (atomisation et séchage, traitement des surfaces). Dans le

cas de la combustion par exemple, une meilleure connaissance du diamètre, de la température et de la composition des gouttes est jugée primordiale pour la compréhension des différents processus mis en jeu (évaporation, etc.).

Il est pertinent de classer les méthodes utilisées pour la caractérisation de particules en écoulement en fonction de leur caractère intrusif ou non. Les techniques intrusives consistent généralement à prélever un échantillon qui est analysé ultérieurement (en laboratoire notamment) ou à placer directement le dispositif d'analyse dans l'écoulement. Il en résulte des incertitudes liées aux perturbations induites sur l'écoulement lors du prélèvement (par la sonde de prélèvement ou l'appareil), à la représentativité statistique ou encore au caractère iso-cinétique de l'échantillon collecté... Les techniques non intrusives sont donc souvent jugées préférables. Les plus utilisées sont les techniques optiques ou « diagnostics laser », même si on peut parfois recourir à des techniques électriques [1] ou ultrasonores [2]. De manière succincte, les techniques optiques sont considérées comme non intrusives quand elles n'ont pas d'effet significatif (pression de radiation et absorption négligeables) sur les particules et le milieu.

Pour mesurer la vitesse et/ou la taille des particules qui sont grandes par rapport à la longueur d'onde du faisceau d'éclairage (c.-à-d. de plus d'une dizaine de micromètres), les techniques optiques les plus utilisées sont certainement : l'ombroscopie, la diffractométrie vers l'avant, l'holographie numérique en ligne, l'imagerie interférométrique en défaut de mise au point, la diffractométrie à l'angle d'arc-en-ciel ou à l'angle critique ([3-7]). Le LGCI développe ou maîtrise déjà certaines de ces techniques, comme l'holographie numérique en ligne (pour la vitesse et la granulométrie de la phase dispersée) [5], la PIV (pour les champs de vitesse) [8] et la PLIF (pour la phase continue) [9]. Mais il manquait dans tout cela une méthode permettant de caractériser simultanément, et simplement, **la taille et la composition de la phase dispersée**.

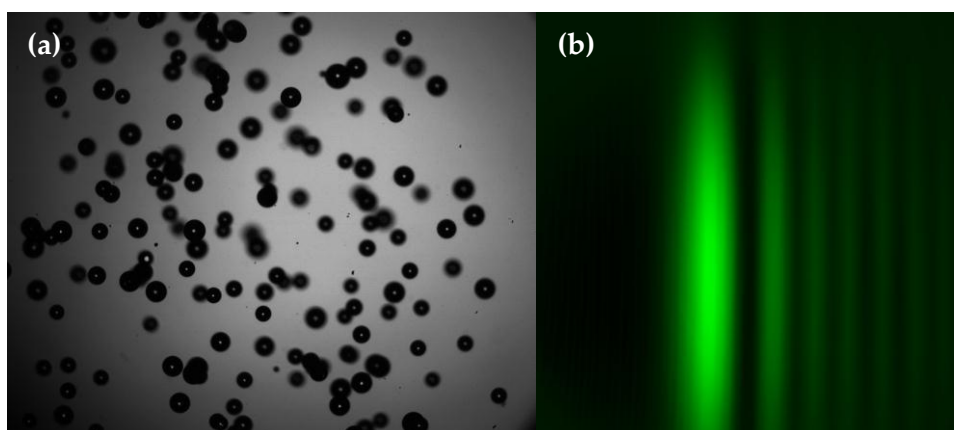


Figure 1-3 : (a) Image ombroscopique de gouttes de TPH en ascension dans de l'eau ; (b) arc-en-ciel produit par ce même nuage.

Pour ce faire, et donc permettre une étude expérimentale plus détaillée des transferts dans les procédés d'extraction liquide-liquide, la technique optique qui est apparue la plus intéressante et prometteuse est la diffractométrie à l'angle d'arc-en-ciel (DAC, parfois appelée technique arc-en-ciel ou réfractométrie ou encore thermométrie arc-en-ciel). Cette tech-

nique optique a été essentiellement développée et utilisée pour la caractérisation et l'étude de l'évaporation et la combustion de gouttes dans un environnement gazeux [10, 11]. D'après la littérature, il semble que seulement deux équipes [12-17] aient travaillé sur l'utilisation de cette technique pour la caractérisation des systèmes liquide-liquide. Dans le cas de Lohner et Schombacher, les travaux portaient sur l'étude du procédé d'extraction liquide-liquide. La DAC était utilisée pour tenter de caractériser les gradients d'indice au sein d'une goutte composée de toluène dans de l'eau et de l'acétone [12, 13, 16, 17], ou encore du cyclohexyl acetate dans de l'eau [13]. Dans le cas de Vetrano et *al.*, il s'agissait de caractériser la granulométrie de nuages de gouttes d'huile de silicone dans de l'eau [14, 15]. La Figure 1-3 représente respectivement une image obtenue par ombroscopie et l'arc-en-ciel associé pour un nuage de gouttes de TPH.

1.5 Plan argumenté du manuscrit

Cette thèse de doctorat est focalisée sur l'évaluation et le développement des capacités de la DAC, dans une perspective d'amélioration de notre compréhension et capacité de quantification des procédés d'extraction liquide-liquide utilisés dans le cycle de retraitement du combustible nucléaire.

Nous avons cherché à répondre à de nombreuses questions suscitées (mais rarement explicitées) par la littérature, puis, très rapidement, par notre propre questionnement. Celles-ci portent (de façon non exhaustive) sur :

- la résolution que l'on peut espérer sur les diamètres et la composition des gouttes lorsque l'on caractérise individuellement ou collectivement les gouttes ;
- la robustesse statistique, la répétabilité et la reproductivité de ces mesures ;
- les contraintes expérimentales à respecter en termes de contrôle de la température par exemple ;
- l'influence relative du modèle de diffusion de la lumière et de la méthode inverse sur la qualité des résultats obtenus ;
- la possibilité de reconstruire les profils d'indice de manière dynamique avec des modèles et méthodes inverses *ad hoc*...

Après l'introduction du cadre, des motivations et des objectifs de ce travail, le Chapitre 2 décrit l'origine du phénomène d'arc-en-ciel (AEC) et ses spécificités dans le cas des écoulements liquide-liquide. Différents modèles et théories permettant de le modéliser plus ou moins rigoureusement et efficacement d'un point de vue numérique sont ensuite présentés et comparés.

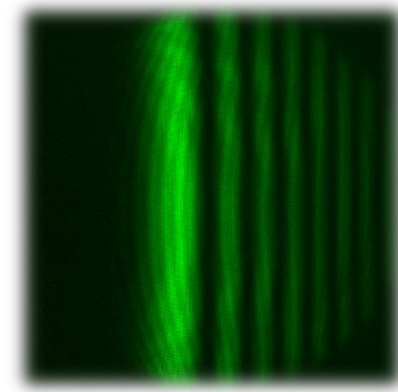
Le Chapitre 3 décrit l'expérience construite au cours de cette thèse pour tester les mesures de taille et d'indice de gouttes individuelles et nuages en écoulement : boucle fluide, banc optique, électronique et méthodes de prétraitement des signaux. Les techniques mises au point pour inverser les signaux arcs-en-ciel sont ensuite détaillées et comparées.

Le Chapitre 4 présente et discute de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les gouttes individuelles et nuages en écoulement.

Introduction

Le Chapitre 5 porte sur l'extraction sur une goutte sessile. Différents calculs permettant de quantifier les gradients de concentration qui seraient observés lors du contact des fluides utilisés dans le procédé PUREX sont discutés. Ensuite, ces calculs sont effectués pour le triplet acétone, toluène et eau, qui est recommandé par l'EFCE (Fédération Européenne de Génie Chimique) pour les tests d'extraction liquide-liquide [18]. Différents modèles de diffusion moléculaire sont ensuite comparés puis utilisés. Ils sont par la suite utilisés pour prédire les profils d'indice au sein de la goutte d'acétone et au final développer une méthode inverse. Cette dernière permet d'estimer les constantes de diffusion moléculaire et de distribution à partir de l'analyse des arcs-en-ciel.

Le Chapitre 6 conclut sur les travaux réalisés durant cette thèse en dégageant différentes perspectives pour le diagnostic et les outils numériques développés, mais aussi pour le procédé d'extraction.



Chapitre 2 Arc-en-ciel : principe, modélisation et exploitation

Ce chapitre rappelle tout d'abord le principe du phénomène dit « d'arc-en-ciel » qui est au cœur de ces travaux de thèse. Les différentes théories électromagnétiques, approximations d'optique physique et géométrique qui permettent de le décrire sont ensuite passées en revue et leurs prédictions comparées et commentées. Nous verrons que l'arc-en-ciel produit par les systèmes liquide-liquide présente des particularités notables. Ce chapitre se termine par un état de l'art sur l'utilisation de ce phénomène pour caractériser des systèmes particuliers.

2.1 Le phénomène de l'arc-en-ciel

Par temps de pluie, lorsque le soleil éclaire les gouttes d'eau, il est courant de voir un (ou deux) arcs de pluie (rainbow en anglais) ou arcs-en-ciel (AEC, en français). Chaque arc coloré est constitué de toutes les couleurs du spectre visible.

Par analogie, l'AEC étudié dans ces travaux est produit par l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule sphérique, homogène, isotrope et transparente dont l'indice de réfraction m_2 est supérieur à celui du milieu environnant m_1 , avec l'indice relatif $m = m_2 / m_1 > 1$ et dont le diamètre D est très grand devant la longueur d'onde λ de l'onde incidente ($D \gg \lambda$). Cette singularité optique a pour origine l'existence d'un angle de déviation minimal pour les rayons d'ordre $p=2$ (suivant les notations de Van de Hulst [19] et Debye [20, 21]) subissant une seule réflexion interne au sein de la particule. A titre d'exemple, la Figure 2-1 montre, pour une goutte d'huile dans de l'eau ($m = 1,068$), le trajet des principaux rayons qui contribuent à la formation dans le champ lointain de l'AEC primaire. En fait, si le terme AEC désigne généralement le premier AEC, il existe aussi des AEC

d'ordre $p-1 \geq 2$, qualifiés de « supérieurs », qui sont produits par les rayons qui ont subi $p=3, 4, 5, \dots$ réflexions internes. L'intensité de ceux-ci s'amointrissant au fil des réflexions internes, il est difficile d'observer ces AEC d'ordres plus élevés. De fait, si l'AEC de second ordre est observable dans la nature, ceux du troisième et quatrième ordre ne l'ont été que de très rares fois.

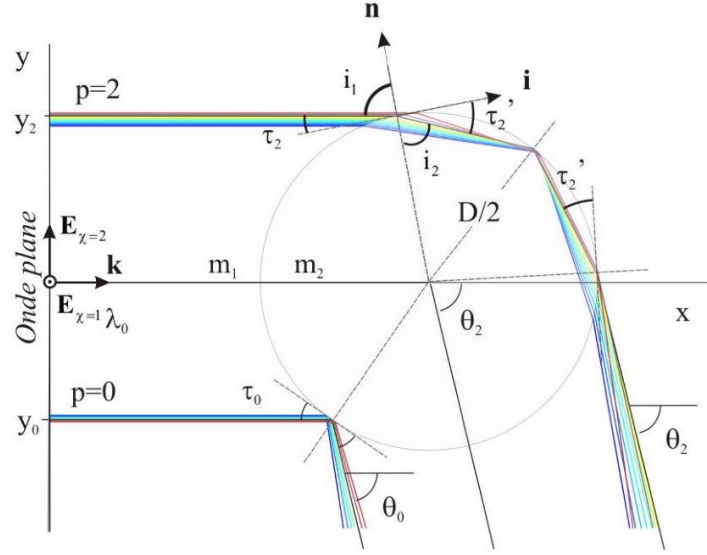


Figure 2-1 : Tracé des principaux rayons qui contribuent aux structures de basse fréquence ($p=2$) et haute fréquence ($p=0$ et $p=2$) de l'AEC primaire. m_1 et m_2 représentent l'indice de réfraction du milieu environnant et de la particule, i_1 et i_2 l'angle d'incidence et l'angle de réfraction avec τ et τ' leurs complémentaires respectifs, θ l'angle de diffusion, λ_0 la longueur de l'onde incidente dans l'air, k le module du vecteur d'onde, D le diamètre de particule, $\mathbf{n}$ le vecteur normal à la surface de la sphère au point d'impact du rayon incident, $\mathbf{i}$ le vecteur directeur du rayon incident, E_1 et E_2 les composantes du champ électrique. Calcul correspondant à une goutte d'huile dans l'eau, d'indice relatif $m=1,068$.

2.2 Modélisation de l'arc-en-ciel de gouttes uniques

2.2.1 Optique géométrique (GOA) et modèle hybride (GPOA)

L'optique géométrique est le plus ancien modèle décrivant l'interaction lumière-matière. Il repose sur la notion de rayons lumineux (Euclide, IV^{ème} siècle avant J.-C.) qui sont traités de manière mécanistique. L'onde est décomposée en une multitude de rayons se propageant en ligne droite dans un milieu homogène (conséquence du principe de Fermat). En interagissant avec une particule ou un dioptré, ils sont réfléchis, réfractés ou absorbés. Ce modèle est largement employé, sous le nom de méthode de tracé de rayons (*raytracing*) [22], pour traiter les systèmes dioptriques et catadioptriques (lentilles, miroir...), les systèmes particuliers, etc. Dans ce cas, seules les lois de la réflexion et réfraction de Snell-Descartes sont utilisées. Pour une particule sphérique située en $(x,0)$ dans le repère $Oxyz$ du laboratoire, éclairée par un faisceau incident se propageant selon l'axe Ox , on a que :

$$\cos(i_1) = -\mathbf{i} \cdot \mathbf{n} \quad (1)$$

$$\cos(i_2) = \sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 (1 - \cos(i_1)^2)} \quad (2)$$

avec $\mathbf{i}$ le vecteur directeur du rayon incident, $\mathbf{n}$ la normale locale de la surface du dioptre et le symbole "." pour le produit scalaire. Dans le cas d'une particule sphérique [19], il est préférable d'utiliser les angles complémentaires τ et τ' aux angles d'incidence i_1 et i_2 :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\pi}{2} - \cos^{-1}(-\mathbf{i} \cdot \mathbf{n}) \\ \tau' &= \frac{\pi}{2} - \cos^{-1} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 (1 - \cos(i_1)^2)} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

On peut ainsi définir une loi de récurrence pour l'angle de diffusion (déviation totale) θ_p des rayons d'ordre p :

$$\begin{aligned} \theta_0 &= 2\tau \\ \theta_1 &= \theta_0 - 2\tau' \\ \theta_2 &= \theta_1 - 2\tau' \\ &\dots \\ \theta_p &= \theta_{p-1} - 2\tau' \end{aligned} \quad (4)$$

On peut ainsi directement exprimer θ_p en fonction de p [19] :

$$\theta_p = 2\tau - 2p\tau' \quad (5)$$

Dans l'Eq. (5), θ_p peut être négatif ou positif. Sa valeur absolue peut également largement excéder 2π . Pour se ramener à des angles de diffusion dans l'intervalle $[0, 2\pi]$ et un angle complémentaire sur l'intervalle $\tau \in [0, \pi/2]$, on peut introduire deux coefficients q et k tels que :

$$\theta' = 2k\pi + q\theta \quad (6)$$

où k est un entier qui compense le nombre excessif de rotations et $q = \pm 1$ un entier qui permet de ramener les angles de diffusion dans le domaine souhaité. Le bon couple k et q est déterminé à l'aide de [23, 24] :

$$\begin{aligned} \text{Si } q = 1 \text{ alors } k &= E\left(\frac{(\theta' - \theta)}{2\pi} + \frac{1}{2}\right) \\ \text{Si } q = -1 \text{ alors } k &= E\left(\frac{(\theta' + \theta)}{2\pi} + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

où E est la fonction partie entière. En fait, l'Eq. (7) restitue deux couples de solutions mais seul le couple tel que $2k\pi + q\theta = \arccos(\cos(\theta))$ est retenu.

Depuis les travaux de Descartes, on sait que l'angle de déviation minimum à l'origine de l'AEC est obtenu pour $\sin \tau_{\text{AEC}} = \sqrt{(m^2 - 1)/3}$. Ce qui donne pour l'angle de diffusion du premier AEC :

$$\theta_{\text{AEC}} = 2\tau_{\text{AEC}} - 4\cos^{-1}(\cos \tau_{\text{AEC}} / m) \quad (8)$$

On remarque que cet angle ne dépend que de l'indice de réfraction de la particule.

L'introduction des coefficients de Fresnel permet d'estimer l'amplitude des rayons diffusés. Il ne s'agit plus dans ce cas d'un modèle d'optique géométrique pure mais d'un modèle d'Optique Géométrique [19] ou Modèle hybride [24] que nous désignerons par l'acronyme anglais GPOA (*Geometrical and Physical Optics Approximation*). Suivant l'état de polarisation de l'onde incidente, perpendiculaire ($\chi=1$) ou parallèle ($\chi=2$), ces coefficients complexes prennent la forme suivante [19]:

$$r_{\chi=1} = \frac{\sin \tau - m \sin \tau'}{\sin \tau + m \sin \tau'} \quad (9)$$

$$r_{\chi=2} = \frac{m \sin \tau - \sin \tau'}{m \sin \tau + \sin \tau'} \quad (10)$$

A partir de ces coefficients, l'amplitude des rayons diffusés, pour une onde de polarisation peut être déterminée à l'aide de [19]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{p,\chi} &= r_{\chi}, p=0 \\ \varepsilon_{p,\chi} &= (1 - r_{\chi}^2)^2 (-r_{\chi})^{p-1}, p \geq 1 \end{aligned} \quad (11)$$

En effectuant un bilan de conservation de l'énergie à grande distance $R \gg D$ de la particule [25] et en introduisant une fonction de correction Θ pour la dispersion de l'énergie des rayons liée à la courbure de la surface de la particule, Van de Hulst [19] obtient pour expression de l'intensité d'un rayon d'ordre p :

$$I_{p,\chi} = I_0 \varepsilon_{p,\chi}^2 \frac{D^2}{4R^2} \Theta_p \quad (12)$$

Dans le cas d'une particule de forme complexe, la fonction Θ (ou « facteur de divergence ») peut être estimée à l'aide de relations de récurrence [26]. Dans le cas d'une sphère et d'un rayon d'ordre p , elle peut être calculée directement à partir de la connaissance des angles complémentaires et de l'angle de diffusion :

$$\Theta_p = \frac{\cos(\tau_p) \sin(\tau_p)}{\sin(\theta_p) \frac{d\theta_p}{d\tau_p}} = \frac{\cos(\tau_p) \sin(\tau_p)}{\sin(\theta_p) \left| \frac{d\theta_p}{d\tau_p} \right|} \quad (13)$$

On peut ajouter à ce modèle la phase $\varphi_{p,\chi}$ des rayons. Celle-ci dépend de l'ordre du rayon, de l'état de polarisation de l'onde incidente et bien évidemment des propriétés de la particule avec $\varphi = \varphi_F + \varphi_c + \varphi_t + \pi/2$. Cette phase se compose de trois termes : la phase φ_F des coefficients de Fresnel (qui traduit les déphasages liés aux réflexions et réfractions) ; la phase φ_c liée à la distance l_c parcourue par les rayons p (par rapport à un rayon passant au centre de la particule), avec $\varphi_c = (m_2 \pi / \lambda) l_c$ et $l_c = D(\sin(\tau) - p m_1 \sin(\tau'))$; et la phase liée au passage du rayon par les points et lignes focales : $\varphi_t = \pi(2p - 4k + s - q)$ avec k et q les coefficients déterminés précédemment et $s = \pm 1$ [24]. L'amplitude d'un rayon, prend alors la forme suivante :

$$S_{p,\chi} = \sqrt{I_{p,\chi}} e^{i\varphi_{p,\chi}} \quad (14)$$

A noter que l'absorptivité du matériau de la particule de la goutte peut également être prise en compte en rajoutant un terme d'absorption à l'expression de l'intensité du rayon [19].

On peut également ajouter d'autres résultats de l'optique physique à ce modèle, comme par exemple l'approximation de Fraunhofer de la diffraction vers l'avant. On peut également sommer les contributions d'un grand nombre de rayons de différents ordres pour obtenir, *in fine*, un modèle plus complet :

$$\begin{aligned} I_z(\theta) &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{p=0}^{\infty} \mathbf{S}_{p,z} \right) \left(\sum_{p=0}^{\infty} \mathbf{S}_{p,z} \right)^* \right\} + |S_{\text{FH}}(\theta)|^2, \theta < \theta_{\text{FH}} \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{p=0}^{\infty} \mathbf{S}_{p,z} \right) \left(\sum_{p=0}^{\infty} \mathbf{S}_{p,z} \right)^* \right\}, \theta \geq \theta_{\text{FH}} \end{aligned} \quad (15)$$

où $S_{\text{FH}}(\theta) = \alpha^2 \{J_1(\alpha \sin(\theta)) / \alpha \sin(\theta)\}$ représente l'amplitude de l'onde diffractée par la particule dans le champ lointain [4], « * » le conjugué complexe et θ_{FH} la limite angulaire pour l'application de la diffraction avec, suivant les auteurs, $\theta_{\text{FH}} = \pi/4$ à $\theta_{\text{FH}} = \pi/2$ [24].

Comme nous le verrons par la suite, l'Eq. (15) donne de très bons résultats dans les zones où les phénomènes purement ondulatoires (caustiques, ondes de surface,...) sont négligeables. Malheureusement, ce modèle est difficilement généralisable à des particules de forme complexe car les relations de récurrence n'existent pas pour ces cas. Parmi les différentes approches disponibles pour traiter de la non sphéricité des particules dans le cadre de l'optique géométrique, on peut citer le modèle asymptotique de Möbius [27]. Ce dernier permet d'estimer le décalage angulaire de l'angle θ_{AEC} prédit par l'optique géométrique en cas d'une légère ellipticité de la particule. Il existe d'autres approches pour traiter de la non sphéricité dans le cadre de la GOA [28-31] et notamment celle récemment introduite par Ren *et al.* [26] sous le nom de « *Vectorial Complex Ray Model (VCRM)* ». Ce modèle décrit de manière vectorielle la propagation des rayons et les lois de réflexion/réfraction. Plus intéressant, il intègre un suivi de l'évolution de la courbure du front d'onde local associé à chaque rayon. Ce dernier point est particulièrement original et pertinent car il permet de modéliser de manière algébrique la divergence et les déphasages liés aux lignes et points focaux. Durant cette thèse, nous avons réalisé quelques simulations avec VCRM dans le but de quantifier les effets liés à la non sphéricité résiduelle des gouttes (voir le 5.7.1) [32].

2.2.2 Théorie d'Airy

L'Equation (8) montre qu'avec les relations de Descartes et avec l'optique géométrique pure, l'angle θ_{AEC} du premier AEC ne dépend que de l'indice relatif $m > 1$ de la particule. Or, on savait dès Newton que la structure de l'AEC dépend aussi de la taille de cette dernière et qu'un AEC monochromatique n'est pas composé d'un arc mais d'une multitude d'arcs (qualifiés de surnuméraires). Partant de ce constat, Young, Fresnel et Airy ont succes-

sivement contribué au développement d'une théorie ondulatoire du phénomène d'AEC. Cette dernière, désormais connue sous le nom de "théorie d'Airy" de l'AEC [33, 34], décrit l'AEC comme un phénomène de diffraction lié à l'existence d'une caustique optique de type « pli » [35] au voisinage de θ_{AEC} . De fait, dans sa théorie de l'AEC, Airy utilise l'intégrale d'Huygens-Fresnel [36] pour étudier la propagation à l'infini du front d'onde virtuel des rayons $p=2$ dans la direction de l'AEC géométrique. La forme initiale du front d'onde, approximée en série de Taylor [37], est déduite de calculs purement géométriques qui négligent notamment les coefficients de Fresnel. Les bases physiques et mathématiques de cette théorie ayant fait l'objet de nombreux travaux et publications, nous n'en présentons ici que les principaux résultats avec, pour l'intensité lumineuse diffusée au voisinage de θ_{AEC} par une particule sphérique [19] :

$$I(\theta) = \frac{cE_0^2}{8\pi\lambda^2 R^2} \left(\frac{3\lambda D^2}{16h} \right)^{7/3} \left(\int_0^\infty \cos \left[\frac{\pi}{2} (z\eta - \eta^3) \right] d\eta \right)^2 \quad (16)$$

où, η est une variable d'intégration :

$$\eta = \nu (4h / \lambda D^2)^{1/3} \quad (17)$$

avec $\nu = D(\cos \tau - \cos \tau_{\text{AEC}}) / 2$, $h^{-1} = \tan \tau_{\text{AEC}} \sin^2 \tau_{\text{AEC}}$, $R \gg D$ est la distance au point d'observation et $z(\theta)$ un angle de déviation par rapport à la position de l'AEC géométrique :

$$z = (\theta - \theta_{\text{AEC}}) \left(\frac{16D^2}{h\lambda^2} \right)^{1/3} \quad (18)$$

L'équation (16) laisse apparaître la fonction d'Airy¹ dont la représentation intégrale [38, 39], est :

$$\int_0^\infty \cos \left[\frac{\pi}{2} (z\eta - \eta^3) \right] d\eta = \int_0^\infty \cos \left[\frac{\pi}{2} \eta^3 - \frac{\pi z}{2} \eta \right] d\eta = \left(\frac{2\pi^2}{3} \right)^{1/3} \text{Ai} \left[- \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} z \right] \quad (19)$$

La distribution d'intensité au voisinage de l'angle θ_{AEC} est donc proportionnelle à :

$$I(\theta, m, D, \lambda) \propto \frac{E_0^2}{h^{1/3}(m)} \left(\frac{\pi D}{\lambda} \right)^{7/3} \text{Ai}^2 \left[- \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} z \right] \quad (20)$$

Comme nous le verrons avec des exemples numériques, la théorie d'Airy permet d'améliorer significativement la description purement géométrique de l'AEC (mais pas véritablement vis-à-vis de celle obtenue avec la GPOA). Comparée aux théories électromagnétiques, la théorie d'Airy permet des calculs rapides, ce qui est un facteur non négligeable pour l'inversion de données expérimentales. Elle permet aussi d'obtenir des résultats analytiques très intéressants. L'équation (20) montre par exemple que les caractéristiques de l'AEC ne dépendent pas seulement de l'indice des particules mais aussi de leur diamètre. A cette dépendance explicite en loi de puissance $D^{7/3}$ s'ajoute une dépendance implicite de par l'argument de la fonction d'Airy qui joue notamment sur la fréquence angulaire des "franges d'Airy" (franges de basse fréquence). A noter que, d'après la théorie de Debye, la dépen-

¹ Cette intégrale a été nommée par Airy : "Rainbow Integral"

dance globale avec le diamètre est plutôt en D^γ avec $\gamma = 2.34013 \approx 7/3$, voir le § 2.2.5 [40]. La théorie d'Airy stipule également que l'angle d'AEC prédit par l'optique géométrique correspond très exactement au premier point d'inflexion de la frange la plus brillante de l'AEC (c.-à-d. du pic le plus intense du profil d'intensité décrit par l'Eq. (20)). De ce fait, il a été proposé de localiser ce point d'inflexion pour déduire directement d'un AEC l'indice de réfraction de la particule à son origine [41, 42]. La théorie d'Airy permet aussi de relier directement le décalage angulaire $\Delta\theta_{\text{AEC,Airy}}$, entre θ_{AEC} et la position du maxima de cette première frange, au diamètre et à l'indice de réfraction de la particule :

$$\Delta\theta_{\text{AEC,Airy}} \approx \frac{1,0845}{\sin \tau_{\text{AEC}}} \left[\left(\frac{\lambda}{D} \right)^2 \left(\frac{\cos \tau_{\text{AEC}}}{16} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

A partir de l'angle déterminé par l'OG (ou d'une estimation de l'indice à partir du point d'inflexion) et de la mesure de la position angulaire de la première frange, on peut donc déduire le diamètre de la particule [12]. Tout ceci explique pourquoi, dans le passé, cette théorie a été très utilisée pour inverser des données expérimentales. On notera cependant que la qualité des prédictions de la théorie d'Airy décroît assez rapidement à mesure que l'on s'éloigne de l'angle d'AEC prédit par l'optique géométrique ou lorsque la taille de la particule n'est plus très grande devant la longueur d'onde. En fait, la théorie d'Airy tend à minimiser la décroissance de l'intensité et la fréquence angulaire des arcs d'ordre élevé, et ceci, d'autant plus que la particule est petite. Elle néglige également les effets de polarisation (l'influence de l'état de polarisation augmente pour les indices relatifs proches de $\sqrt{2}$ [23]), voir à ce propos le § 2.2.7 sur les comparaisons numériques avec les autres théories et modèles.

2.2.3 Approximation dérivée de la théorie du moment complexe angulaire (CAM)

La CAM (appelée par ses auteurs théorie de Nussenzveig [43, 44]) est une théorie rigoureuse [45] qui peut être vue comme une décomposition de la théorie de Debye. De la même manière que la théorie de Debye, la théorie de Nussenzveig permet de calculer les différentes contributions associées aux contributions d'ordre p . Du point de vue pratique, son intérêt réside surtout dans le fait qu'il en existe différentes approximations numériquement très performantes. Dans le cas de la diffusion critique, l'approximation dérivée de la CAM (uniquement les rayons $p = 0$ et 1) est assez peu précise [3]. En revanche pour l'approximation de l'AEC, où seuls les rayons $p = 0, 1$ et 2 sont pris en compte, la précision obtenue semble suffisante pour réaliser des inversions [46] même si la décroissance en intensité des franges sur-numéraires n'est pas parfaitement décrite, voir le § 2.2.7.

2.2.4 Théorie de Lorenz-Mie (TLM)

2.2.4.1 Sphère homogène

La théorie de Lorenz-Mie (TLM) [47] est la théorie la plus largement utilisée pour décrire les propriétés de diffusion et d'absorption de la lumière par des particules de forme simple

[48, 49]. Dans sa version originelle, la TLM décrit de manière exacte l'interaction entre une onde électromagnétique plane monochromatique et une particule sphérique, homogène, isotrope à matériau linéaire et non magnétique, placée dans un milieu non absorbant. Cette théorie résout l'équation d'onde avec une méthode de séparation des variables, en coordonnées sphériques, avec des conditions aux limites *ad hoc*. La Figure 2-2 présente un schéma de la géométrie et du système de coordonnées correspondant. L'onde incidente se déplace selon l'axe z (l'axe optique). Le centre de la goutte est considéré comme étant l'origine du repère cartésien (O, x, y, z) de vecteurs directeurs $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ ainsi que du système de coordonnées sphériques (O, r, θ, ϕ) de vecteurs directeurs $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi)$ attachés à la goutte. Le plan de diffusion (hachuré dans la Figure 2-2) est déterminé par les vecteurs $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_z)$.

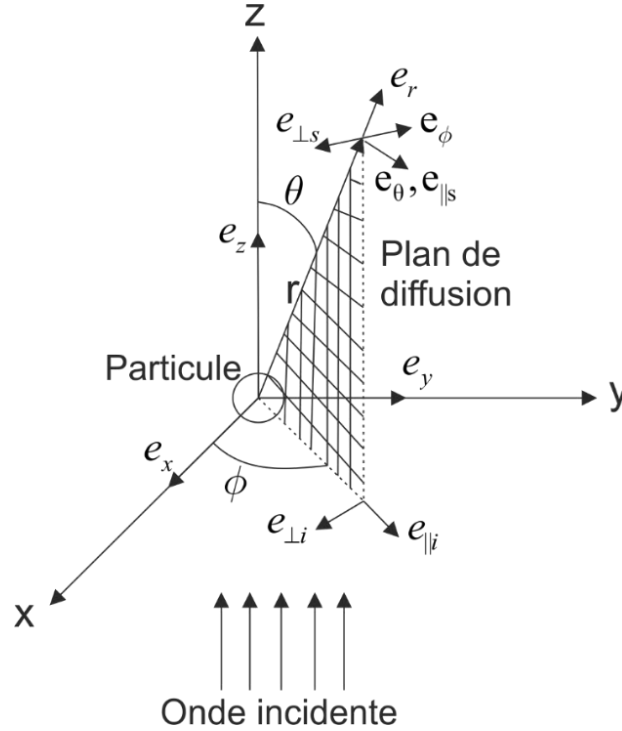


Figure 2-2 : Systèmes de coordonnées pour la Théorie de Lorenz-Mie (d'après Bohren et Huffman [48]).

Dans ce qui suit, nous résumons les principales étapes et résultats de cette théorie telle qu'elle est détaillée par Bohren et Huffman [48].

Solutions de l'équation d'onde

Pour être solution des équations de Maxwell, l'onde électromagnétique doit satisfaire simultanément les équations d'onde pour les champs Électrique (E) et Magnétique (H) :

$$\begin{cases} \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \\ \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \end{cases} \quad (22)$$

où $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ est le vecteur d'onde, $\omega = 2\pi\nu$ la pulsation de l'onde de fréquence ν , ϵ la permittivité électrique et μ la perméabilité magnétique du milieu dans lequel elle se propage. La résolution du système d'équations (22) revient, dans un premier temps, à résoudre une unique équation d'onde scalaire :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (23)$$

où ψ est une fonction liée aux harmoniques sphériques $\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi)$ et $\mathbf{N} = \frac{(\nabla \times \mathbf{M})}{k}$.

Dans le système de coordonnées sphériques, l'équation (23) prend la forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (24)$$

Pour trouver des solutions particulières de l'équation (24), la TLM utilise une méthode de séparation des variable (VSM) :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (25)$$

où les trois fonctions R , Θ et Φ sont indépendantes. En injectant l'équation (25) dans l'équation (24), on se ramène alors à un système à trois équations (où m et n sont des constantes de séparation) :

$$\begin{cases} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 & (a) \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = 0 & (b) \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (k^2 r^2 - n(n+1))R = 0 & (c) \end{cases} \quad (26)$$

Les solutions linéairement indépendantes de l'équation (26)(a) sont de la forme :

$$\begin{cases} \Phi_e = \cos(m\phi) \\ \Phi_o = \sin(m\phi) \end{cases} \quad (27)$$

où les indices e et o désignent les ordres pair et impair respectivement.

Les solutions de l'équation (26)(b) (qui sont finies en $\theta = 0$ et $\theta = \pi$) sont les polynômes de Legendre $P_n^m(\cos \theta)$ et les fonctions de Legendre associées [48].

La résolution de l'équation (26)(c) nécessite l'introduction de la variable adimensionnelle $\rho = kr$ (changement de variable) et de la fonction $Z = R\sqrt{\rho}$, ce qui donne :

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left(\rho^2 - \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 \right) Z = 0 \quad (28)$$

Les solutions linéairement indépendantes de l'équation (28) sont des combinaisons de fonctions de Bessel sphériques de première et deuxième espèce $j_n, y_n, k_n^{(1)}, k_n^{(2)}$. Finalement, en coordonnées sphériques, les solutions qui satisfont cette équation sont de la forme [48] :

$$\begin{aligned} \psi_{emn} &= \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \\ \psi_{omn} &= \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \end{aligned} \quad (29)$$

Les champs internes et diffusés

Dans le cadre de l'optique linéaire, les champs diffusés ($\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$) et les champs internes à la goutte ($\mathbf{E}_p, \mathbf{H}_p$) sont simplement proportionnels au champ incident et peuvent être exprimés sous la forme de séries infinies d'harmoniques sphériques :

$$\begin{cases} \mathbf{E}_p = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \\ \mathbf{H}_p = -\frac{k_p}{\omega \mu_p} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} - i c_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)}) \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)}) \\ \mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} - a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)}) \end{cases} \quad (30)$$

où $E_n = i^n E_o \frac{(2n+1)}{n(n+1)}$, (a_n, b_n) sont appelés les "coefficients de diffusion externe" ou "coefficients de Mie", et (c_n, d_n) sont les "coefficients de diffusion interne".

L'écriture des conditions limites au centre de la goutte et à l'infini permet de rejeter (ou retenir) certaines des fonctions de Bessel utilisées pour les combinaisons linéaires introduites par l'équation (30). Pour les ondes électromagnétiques, les composantes tangentielles des champs électromagnétiques doivent être continues sur la surface de la goutte, soit :

$$\begin{cases} E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{p\theta} \\ H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{p\theta} \end{cases} \quad \begin{cases} E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{p\phi} \\ H_{i\phi} + H_{s\phi} = H_{p\phi} \end{cases} \quad (31)$$

En introduisant les fonctions de Ricatti-Bessel, définies par :

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(x_p), \quad \xi_n(x) = \rho h_n^{(1)}(x_p) \quad (32)$$

avec $\alpha = (2\pi r)/\lambda_s$ pour le paramètre de taille défini à partir du rayon r de la goutte et la longueur d'onde λ_s incidente dans le milieu environnant la goutte, et en notant m l'indice relatif de la goutte (différent de la variable de séparation) et μ sa perméabilité relative (par la suite nous poserons $\mu = 1$) on peut ainsi obtenir les coefficients de diffusion externe [48]. Pour des raisons numériques, ces coefficients sont généralement exprimés (et calculés) en faisant intervenir les dérivées logarithmiques $D_n^{(1)}$, $D_n^{(2)}$ et $D_n^{(3)}$ des fonctions de Riccati-Bessel:

$$a_n = D_n^{(3)} \frac{m_p D_n^{(1)}(x_p) - D_n^{(1)}(m_p x_p)}{m_p D_n^{(2)}(x_p) - D_n^{(1)}(m_p x_p)}; \quad b_n = D_n^{(3)} \frac{D_n^{(1)}(x_p) - m_p D_n^{(1)}(m_p x_p)}{D_n^{(2)}(x_p) - m_p D_n^{(1)}(m_p x_p)} \quad (33)$$

$$\text{avec } D_n^{(1)}(z) = \frac{\psi_n'(z)}{\psi_n(z)}, \quad D_n^{(2)}(z) = \frac{\xi_n'(z)}{\xi_n(z)} \text{ et } D_n^{(3)}(z) = \frac{\psi_n(z)}{\xi_n(z)}.$$

Expression des sections efficaces

Dans le champ lointain ($kR \gg 1$), où R est la distance d'observation et k le module du vecteur d'onde, la relation entre les champs électriques incident et diffusé peut être exprimée pour les composantes parallèles $\parallel$ et perpendiculaires $\perp$ au plan de diffusion de la manière suivante (avec l'indice i pour le champ incident et l'indice s pour le champ diffusé) :

$$\begin{pmatrix} E_{s\parallel} \\ E_{s\perp} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikR} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i\parallel} \\ E_{i\perp} \end{pmatrix} \quad (34)$$

où la matrice 2×2 est la matrice des amplitudes complexes. Pour une goutte de symétrie sphérique, on a $S_3 = S_4 = 0$ avec S_1 pour la polarisation perpendiculaire et S_2 la polarisation parallèle :

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n); \quad S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \quad (35)$$

et pour les fonctions angulaires :

$$\pi_n = \frac{P_n^l}{\sin \theta}, \quad \tau_n = \frac{dP_n^l}{\sin \theta} \quad (36)$$

En utilisant le vecteur de Poynting, il est possible de calculer les relations pour les intensités de diffusion $i_x \sim |S_x|^2$ [48].

Les sections efficaces de diffusion, d'extinction et d'absorption de la goutte sont également obtenues sous la forme de séries infinies :

$$\begin{aligned} C_{\text{sca}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left(|a_n|^2 + |b_n|^2 \right) \\ C_{\text{ext}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} \{ a_n + b_n \}, \text{ avec } C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}} \end{aligned} \quad (37)$$

Numériquement, les séries sont tronquées pour $n > n_{\text{stop}}$ car les coefficients de diffusion externe décroissent très rapidement pour les termes d'expansion d'ordre supérieur : $n_{\text{stop}} \approx x + 4x^{1/3} + 2$. De fait, selon le principe de l'approximation localisée [19], les termes d'expansion n peuvent être associés à des rayons (au sens de l'optique géométrique) qui impactent sur la surface de la goutte à la distance R_n de son axe de symétrie par rapport à l'onde incidente (i.e. l'axe z) : $R_n = (n + 1/2)(\lambda/2\pi)$.

2.2.4.2 Sphères et cylindres multicouches

Outre la TLM classique, deux généralisations de la TLM sont particulièrement intéressantes pour ce travail de thèse : la première modélise la diffusion d'un faisceau de forme arbitraire par une sphère stratifiée [50, 51] et la seconde, celle d'une onde plane par une particule biréfringente uniaxe de forme cylindrique et de section circulaire [52, 53], voir la Figure 2-3. La forme du faisceau est prise en compte dans le cadre de la Théorie Lorenz-Mie Généralisée (TLMG), alors que l'aspect multicouches est pris en compte par une réécriture, à l'aide d'une méthode récursive, des coefficients de diffusion externe et interne de la TLM.

Pour la première fois, nous avons utilisé dans ce travail ces généralisations pour simuler l'effet de l'extraction, et donc des variations de la composition radiale d'une particule et de son milieu, sur la diffusion de la lumière de cet objet pris dans sa globalité. Ces généralisations supposent une symétrie du problème et reviennent à discrétiser en L couches concentriques l'objet étudié. Chaque couche est caractérisée par deux rayons (interne et externe, $r_\ell < r_{\ell-1}$ avec $\ell = 1, 2, \dots, L$) et un indice complexe de réfraction m_ℓ (scalaire réel ou complexe, voir même tensoriel dans le cas du cylindre). En augmentant le nombre de couches, on tend à se rapprocher de la solution physique continue. En guise d'illustration, la Figure 2-4 (a) montre le profil d'indice d'une fibre optique à gradient d'indice parabolique et $D=125\mu\text{m}$ de diamètre de cœur. La Figure 2-4 (b) compare le coefficient d'extinction calculé pour cette fibre lorsque l'on augmente le nombre de couches utilisées pour la discrétisation du profil d'indice (c.-à-d. que l'on raffine son maillage). La valeur tracée est en fait le rapport à la valeur attendue (calculée pour $L=5000$ couches). On constate que $L=200$ couches (c.-à-d. une discrétisation en $\lambda/2$) suffit à obtenir une précision de mieux que 1%, alors que 1000 couches sont nécessaires pour une précision de mieux que 0,1% [52].

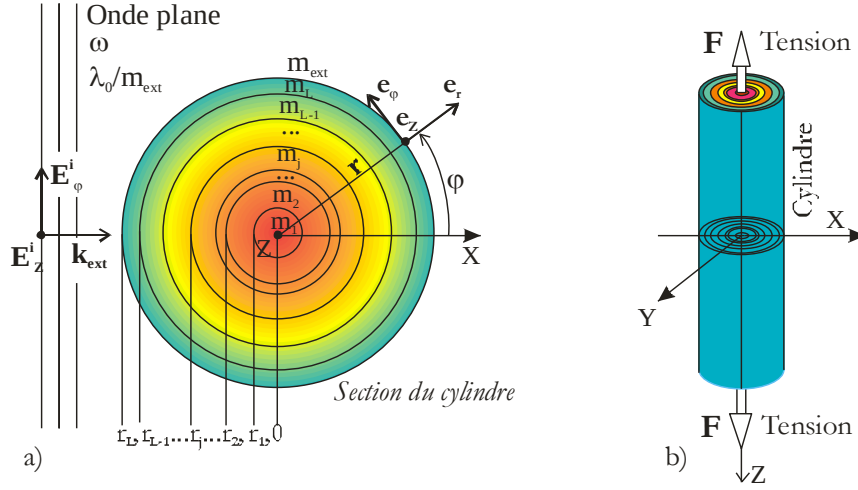


Figure 2-3 : Systèmes de coordonnées pour la Théorie de Lorenz-Mie pour un cylindre de section circulaire uniaxe et à gradient radial d'indice [52, 53].

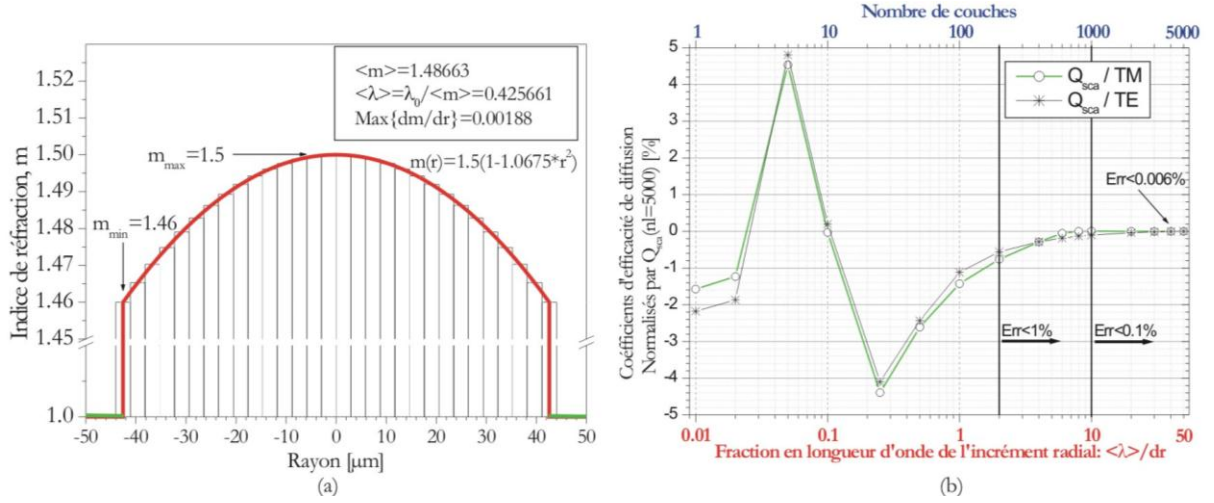


Figure 2-4 : Diffusion par une fibre optique à gradient radial d'indice : a) Profil d'indice et b) Simulation de l'influence de la discrétisation du profil d'indice sur l'évolution relative des coefficients d'efficacité de diffusion (cas limite : $L=5000$, Q_{sca} désigne le coefficient d'absorption, TM et TE une onde de polarisation parallèle ou perpendiculaire).

2.2.5 Théorie de Debye

La théorie de Debye [54] peut être considérée comme une reformulation de la TLM, même si historiquement ce n'est pas le cas. Celle-ci donne en effet une interprétation de certains groupes de coefficients des séries infinies de la TLM, en termes d'ondes partiellement réfléchies ou partiellement transmises par la particule. Cette théorie est, en quelque sorte, le pendant électromagnétique et rigoureux de la notion de rayons diffractés, réfléchis et réfractés introduits par l'optique géométrique. La Figure 2-5 présente un schéma d'interprétation de la méthode de décomposition de Debye, telle qu'elle a été reformulée par Hovenac et Lock [20]. La particule est associée au milieu 2 et le milieu extérieur au milieu 1, avec :

- $R_n^{(11)}$: coefficient de "réflexion" de l'onde incidente partiellement "réfléchie" (réflexion spéculaire et diffraction) vers le milieu extérieur,

- $T_n^{(12)}$: coefficient de "transmission" des ondes externes partielles vers l'intérieur de la particule,
- $R_n^{(22)}$: coefficient de "réflexion" des ondes partielles internes sur la surface interne de la particule,
- $T_n^{(21)}$: coefficient de "transmission" des ondes partielles internes vers le milieu extérieur.

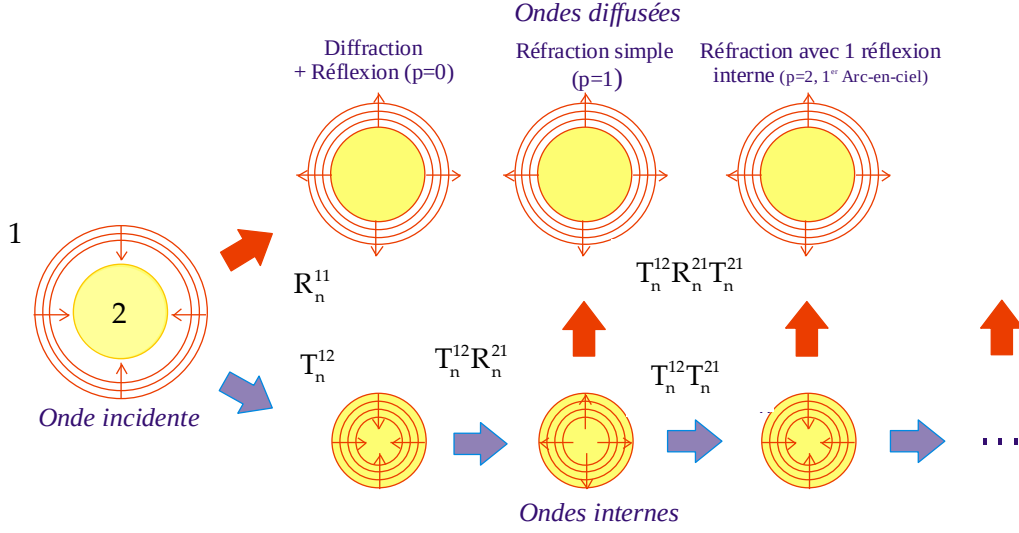


Figure 2-5 : Schéma de principe de la décomposition de Debye : le champ incident et le champ diffusé sont décomposés en ondes partielles ayant subi p réflexions sur l'interface particule/milieu extérieur [20].

Les coefficients de diffusion externe de l'onde partielle p et l'ordre d'expansion n s'écrivent :

$$\begin{cases} a_n(p) \\ b_n(p) \end{cases} = \frac{1}{2} \begin{cases} 1 - R_n^{(11)}, p=0 \\ -T_n^{(12)}(R_n^{(22)})^{p-1}T_n^{(21)}, p \geq 1 \end{cases} \quad (38)$$

Il est important de noter qu'il existe une stricte équivalence entre les coefficients externes de diffusion de la TLM et ceux de la théorie de Debye, lorsque $p \rightarrow \infty$:

$$\begin{cases} a_n \\ b_n \end{cases}_{\text{TLM}} = \frac{1}{2} \left[1 - R_n^{(11)} - \sum_{p=1}^{\infty} T_n^{(12)}(R_n^{(22)})^{p-1}T_n^{(21)} \right] \quad (39)$$

avec $\alpha = \begin{Bmatrix} m \\ 1 \end{Bmatrix}$, $\beta = \begin{Bmatrix} 1 \\ m \end{Bmatrix}$ et $p \rightarrow \infty$ [3].

Les temps de calcul sont sensiblement les mêmes (quoiqu'un peu plus longs) que ceux de la TLM, mais des instabilités numériques peuvent apparaître assez rapidement dans le cas des grosses particules. L'intérêt pratique de cette théorie est avant tout de permettre le calcul des contributions d'ondes partielles spécifiques (par exemple $p=2$), comme nous le montrons dans le § 2.2.7.

2.2.6 Autres approches électromagnétiques

Il existe d'autres approches électromagnétiques permettant de décrire la diffusion de la lumière par un objet de forme complexe. On citera par exemple, l'Approximation en Dipôles

Discrets (DDA) introduite par DeVoe en 1964 [55]. Cette dernière repose sur une discrétisation de la particule diffusante en N dipôles élémentaires de diamètre très inférieur à la longueur d'onde du faisceau ($D \ll \lambda$). La forme de la particule peut donc être quelconque. Le champ total est obtenu en calculant le champ rayonné par chacun des N dipôles ainsi que tous les contre-champs induits. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut un grand nombre de dipôles (plusieurs milliers à millions) [3]. Bien que la forme de la particule puisse être quelconque, du fait des ressources informatiques nécessaires et de certaines instabilités numériques, la DDA ne s'applique qu'aux particules de très faible paramètre de taille et à indice relatif relativement faible [14]. Les particules étudiées dans cette thèse, souvent millimétriques, sont donc totalement hors de portée des capacités de la DDA. Les méthodes des conditions aux limites étendues ou du champ nul (qualifiées de méthodes de la « T-Matrice », introduite par Waterman en 1965 [2]) sont également très utilisées par la communauté électromagnétique. Cependant, à l'instar de la DDA, les codes « T-Matrice » sont aussi très limités (paramètre de taille typiquement inférieur à 20 à 100) et, *in fine*, inutilisables pour ce travail de thèse.

2.2.7 Comparaisons numériques

2.2.7.1 Prédictions des différentes théories et modèles

Afin d'évaluer la pertinence pour nos travaux des différentes théories et modèles décrits ci-dessus, différentes comparaisons numériques ont été effectuées. Sauf précision contraire, elles ont été réalisées pour une onde plane de polarisation parallèle et de longueur d'onde $\lambda_0=532\text{nm}$, une goutte sphérique de 1mm de diamètre et d'indice relatif $m=1,068$ (goutte d'huile immergée dans de l'eau). La TLM est prise comme référence.

La Figure 2-6 montre une première comparaison obtenue pour une goutte de diamètre $D=1\text{mm}$ et d'indice de réfraction $m=1,068$. On remarque que le diagramme obtenu avec la théorie de Debye pour les ondes partielles $p=2$ concorde parfaitement avec la structure basse fréquence de la TLM. La structure haute fréquence (*ripple*) n'est pas reproduite ici par la théorie de Debye car elle est liée à l'interférence des rayons $p=2$ et $p=0$. Pour ce qui est du modèle hybride (GPOA), excepté au voisinage de l'angle AEC où se forme une caustique [32], ses prédictions [24] semblent mieux concorder que la théorie d'Airy avec celles de la TLM, aussi bien pour les structures de haute et basse fréquence. Enfin, il est également clair que la décroissance de l'intensité et la position angulaire des franges brillantes surnuméraires ($n \geq 3, 5, 7, 9, \dots$) est mal estimée par la théorie d'Airy. Ceci est confirmé par les calculs numériques présentés dans la Figure 2-7. Ceux-ci comparent l'évolution de la position angulaire et de l'intensité des premières franges surnuméraires avec le diamètre et pour un d'indice $m=1,068$ fixe. On observe que le décalage est d'autant plus important que le diamètre de la goutte diminue.

La Figure 2-8 compare, pour le même indice, les diagrammes de diffusion de particules de différentes tailles ($D=50, 100, 400$ et $1600\mu\text{m}$). Le décalage entre les diagrammes obtenus avec les théories d'Airy et Debye se produit, au mieux, au niveau de la deuxième frange, et ce pour tous les diamètres considérés. Ceci est une des différences majeures constatées par

rapport aux gouttes dans les écoulements gazeux (voir également § 2.2.7.2). A l'évidence, les prédictions de la théorie d'Airy standard sont trop grossières, et son domaine angulaire de validité trop restreint pour être considérées pour l'étape d'inversion de nos données expérimentales.

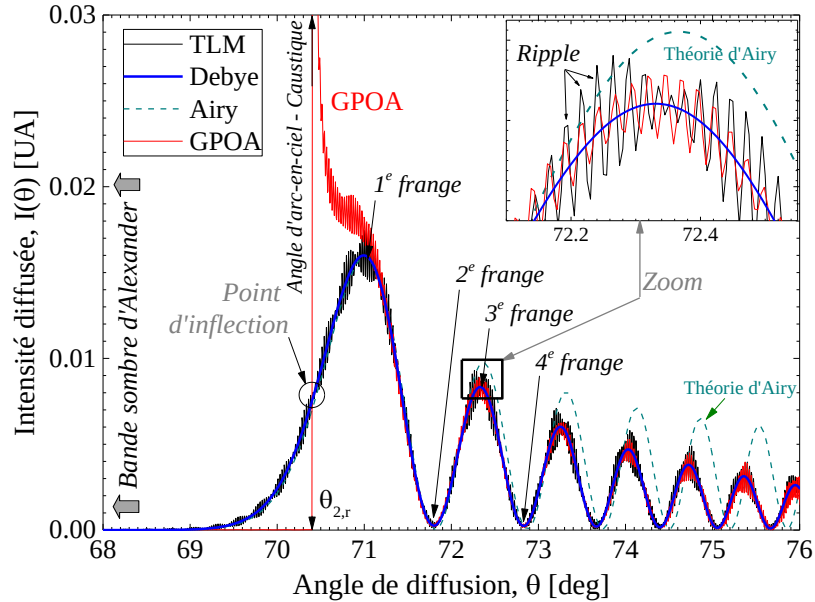


Figure 2-6 : Comparaison des diagrammes de diffusion au voisinage de l'angle du premier AEC pour une goutte d'un millimètre de diamètre avec $m=1,068$, d'après la TLM, la théorie de Debye (uniquement $p=2$), la théorie d'Airy et le modèle hybride d'optique géométrique (rayons $p=0$ à 8), en polarisation parallèle. Le zoom montre le détail de la structure d'ondulation (hautes fréquences) du diagramme de diffusion.

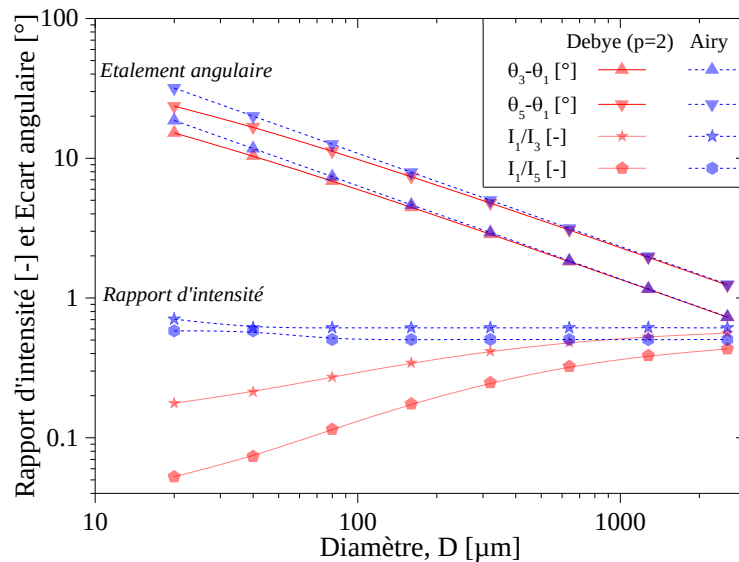


Figure 2-7 : Evolution avec le diamètre du rapport des intensités et de la position angulaire des premières franges brillantes ($n=1, 3$ & 5) d'après les théories de Debye ($p=2$) et d'Airy ($m=1,068$, polarisation parallèle).

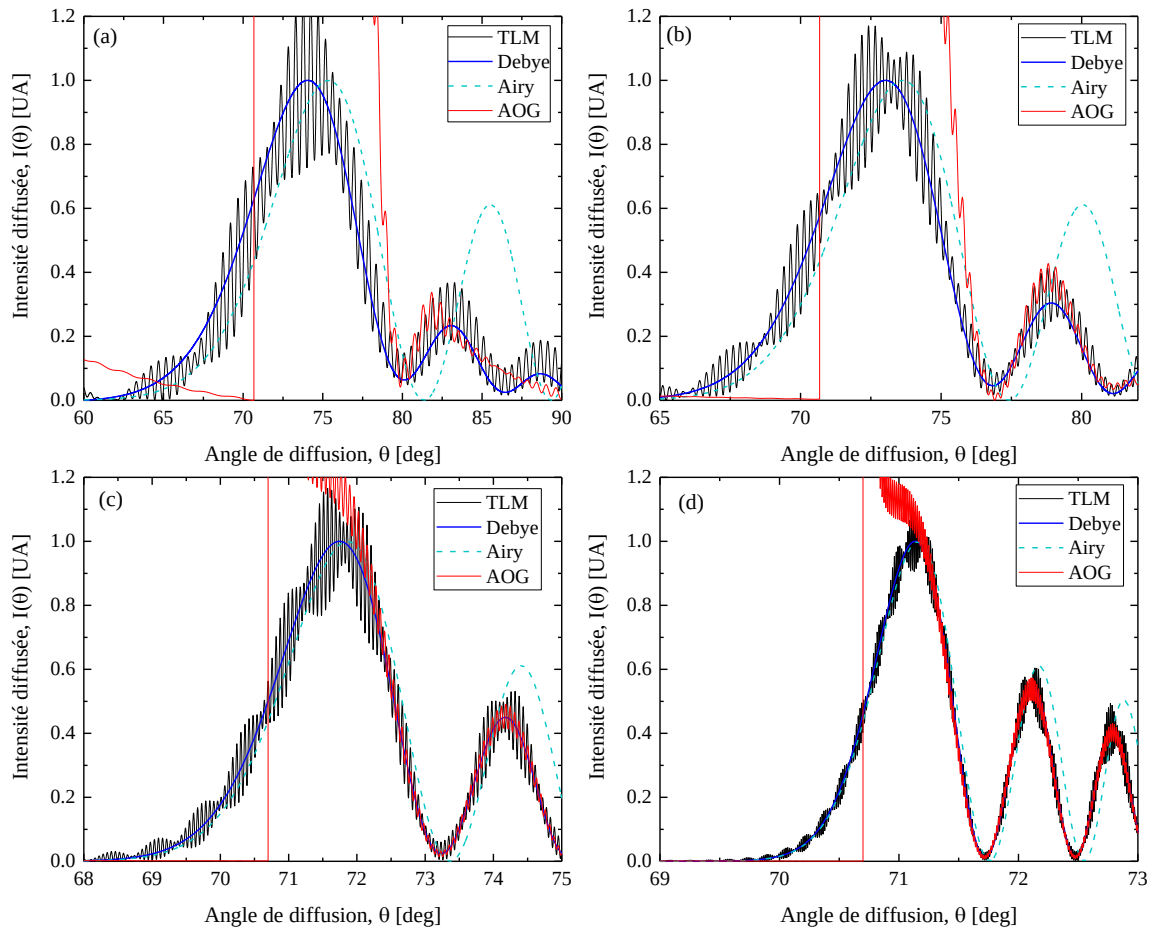


Figure 2-8 : Diagrammes de diffusion au voisinage de l'angle d'AEC pour différentes gouttes de diamètre (a) 50, (b) 100, (c) 400 et (d) 1600 μ m d'après la TLM, la théorie de Debye (rayons $p=2$), la théorie d'Airy (rayons $p=2$) et le modèle hydride (rayons $p=0$ à 8) : polarisation parallèle, $m=1,068$.

Les temps de calcul sont également importants pour juger de l'intérêt d'un modèle pour le problème direct. Nous avons réalisé quelques tests portant sur le calcul du diagramme de diffusion, sur une plage angulaire de 68 à 76 deg avec un pas angulaire de 0,002 deg, d'une goutte d'indice relatif $m=1,068$ et de diamètre 1000 μ m éclairée par une onde plane de longueur d'onde $\lambda=532$ nm et de polarisation parallèle. Les résultats obtenus sur une machine équipée du système d'exploitation Windows 7, de 4 processeurs Intel Core i5 CPU, M 520 @2,40GHz sont les suivants :

- TLM : 126s (exécutable : MiePlot »)
- Théorie d'Airy $p=2$: 0,95s (exécutable : « MiePlot ») ; 0,08s (Matlab® 2016b)
- Théorie de Debye ($p=2$) : 70s (exécutable : « MiePlot »)
- GPOA $p=0$ à 8 : 0,2s (exécutable : VCRM) ; 1160s (Matlab® 2016b)

Ces résultats sont assez difficiles à comparer car les différents modèles ne sont pas implémentés de la même façon (certains codes sont compilés et d'autres non). Les points faibles et points forts des principaux modèles sont synthétisés dans le Tableau 1. Dans ce travail, pour les gammes d'indices et tailles utilisées, tous les modèles et théories (excepté la théorie d'Airy) peuvent être appliqués. En fin de compte, nous avons retenu la TLM pour son exactitude et ce, malgré des temps de calcul relativement longs.

Tableau 1 : Comparaison des avantages (+++) et limites (---) des différentes théories ou modèles pour simuler l'AEC.

	Temps de calcul	Précision	Utilisation (littérature)	Avantages principaux	Restriction
Hybride (GPOA)	++	++	---	Efficacité numérique et formes des particules	Voisinage immédiat caustiques
Airy	+++	+	+++	Expressions analytiques	Petites particules
Debye	--	+++	+	Interprétation des AEC	Grosses particules
CAM	---	+++	---	Précision supposée	Temps de calcul
Approx. CAM	+	+	+	Relative Efficacité numérique	Intensité des arcs surnuméraires
TLM	--	+++	+++	Précision	Temps de calcul

2.2.7.2 Spécificités des AEC produits par des particules de faible indice relatif

Avec l'équation (9), on peut alors facilement montrer que pour les AEC couramment décrits dans la littérature, c.-à-d. produits par des gouttes liquides dans un gaz, le premier AEC est localisé dans la région de diffusion arrière ($\theta_{\text{AEC}} \approx 137,8 - 157,2^\circ$ pour $m \approx 1,332 - 1,5$), alors que pour les systèmes liquide-liquide communs, il est localisé sur les côtés ou vers l'avant ($\theta_{\text{AEC}} \approx 57,3 - 93,5^\circ$ pour $m \approx 1,06 - 1,23$), voir la Figure 2-9. Il est intéressant de noter que c'est dans cette dernière région angulaire que se réalise également la condition de l'angle de Brewster θ_b pour les rayons réfléchis et la polarisation parallèle (composante E_2 du champ électrique, voir Figure 2-1) :

$$\theta_b = 2 \tan^{-1}(1/m) \quad (40)$$

Comme illustré sur la Figure 2-9 (a), les deux phénomènes peuvent parfaitement coïncider pour certains systèmes liquide-liquide, $\theta_{\text{AEC}} = \theta_b$. Une étude numérique, visant à résoudre l'équation transcendante précédente, permet de montrer que cette condition est réalisée pour un indice de réfraction particulier de $m \approx 1,1005$. Le résultat est confirmé par la Figure 2-9 (b) qui montre les intensités des ondes partielles $p=2$ et $p=0$ calculées avec les séries de Debye, pour la polarisation parallèle et à l'angle d'AEC déterminé par l'optique géométrique. Il découle de ceci que, contrairement aux gouttes dans les écoulements gazeux, pour les écoulements liquide-liquide, c'est un éclairage de polarisation parallèle qui donne des arcs-en-ciel de modulation maximale. Cet état de polarisation du faisceau incident per-

met de minimiser la contribution relative des rayons réfléchis et donc de minimiser l'amplitude de la structure d'ondulation dont la contribution est souvent considérée comme perturbatrice [19].

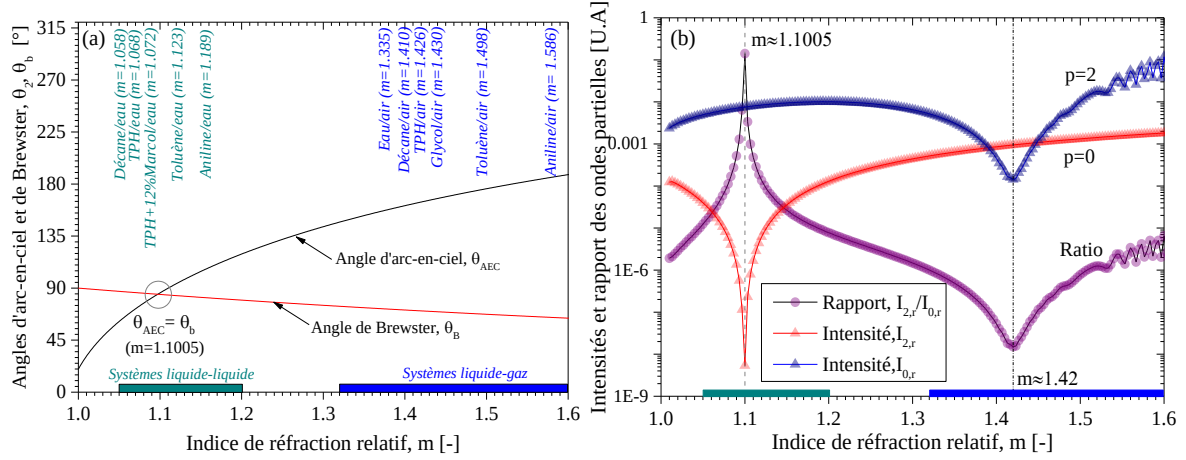


Figure 2-9 : (a) Positions angulaires selon l'optique géométrique des angles d'AEC et de Brewster en fonction de l'indice de réfraction relatif. (b) Intensités et rapport des ondes partielles $p=2$ et $p=0$ pour la polarisation parallèle pour l'angle d'AEC donné par l'optique géométrique (calculs réalisés avec les séries de Debye pour une goutte de diamètre $D=200\mu m$).

La Figure 2-10 compare les diagrammes de diffusion dans la région du premier AEC pour (a) une goutte d'eau dans l'air ($m=1,332$) et (b) une goutte d'huile dans de l'eau ($m=1,068$) de diamètre $D=1mm$ et pour une onde plane de longueur d'onde $\lambda=532nm$ de polarisation parallèle et perpendiculaire. On voit clairement que dans le cas de la goutte d'eau dans de l'huile, le contraste de l'AEC est meilleur pour la polarisation parallèle. Ceci est confirmé par Figure 2-11 (a) qui présente les mêmes résultats mais après normalisation par l'intégrale de chaque diagramme. Dans le cas de la polarisation parallèle, la porteuse (franges de basse fréquence) semble bien moins bruitée par le *ripple*. La Figure 2-11 (b) montre que le second AEC, situé entre 110 et 120 deg, est en revanche moins bruité dans le cas de la polarisation perpendiculaire. Nous expliquons ceci par l'évolution relative des coefficients de Fresnel qui est favorable ou défavorable dans un cas ou l'autre. A noter également que l'intensité du second AEC est environ 8 fois inférieure à celle du premier, ce qui peut avoir des répercussions expérimentales, à savoir un rapport signal sur bruit plus faible et des signaux de moins bonne qualité [9].

La Figure 2-12 corrobore les observations tirées de la Figure 2-9. Pour les indices relatifs proches de 1 et la polarisation parallèle, l'intensité relative du *ripple* décroît à mesure que l'indice relatif se rapproche de 1,1005. Lorsque l'indice est proche de 1,1005, l'intensité du *ripple* est si faible que le diagramme est comparable à un diagramme calculé avec la théorie de Debye ($p=2$), tandis que pour un indice relatif proche de 1,34, l'intensité du *ripple* pour la même polarisation masque les franges d'Airy, voir Figure 2-10.

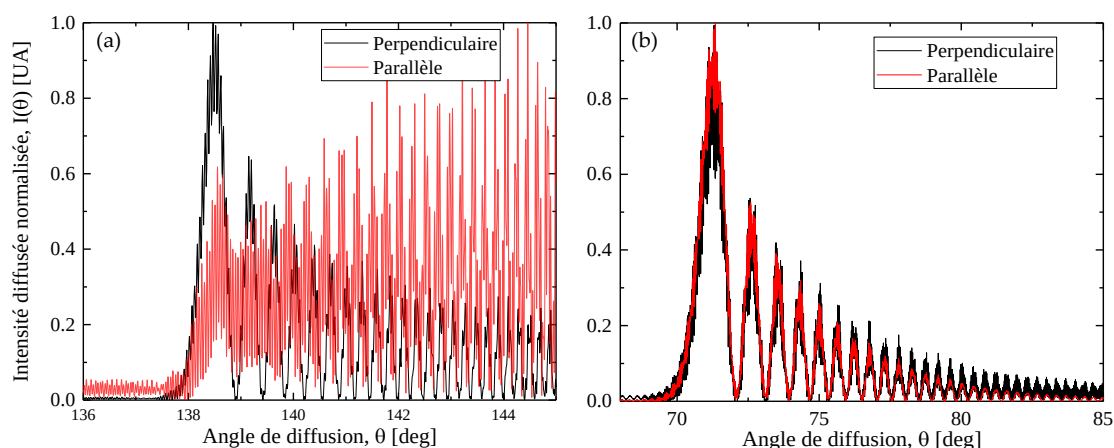


Figure 2-10 : Diagrammes de diffusion au voisinage de l'AEC pour une particule de diamètre $D=1\text{mm}$ qui interagit avec une onde plane, polarisations parallèle et perpendiculaire pour (a) $m=1,335$ et (b) 1,068, calculés avec la TLM.

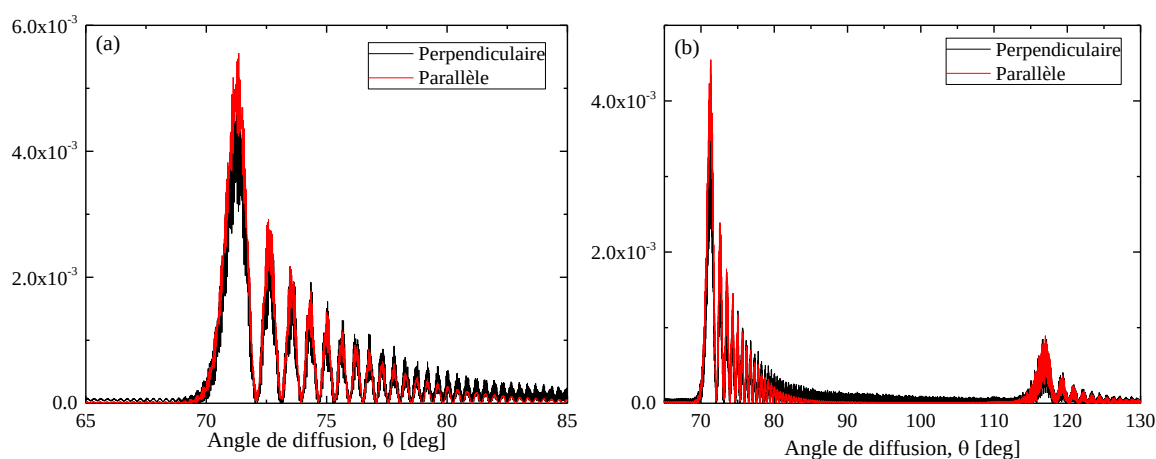
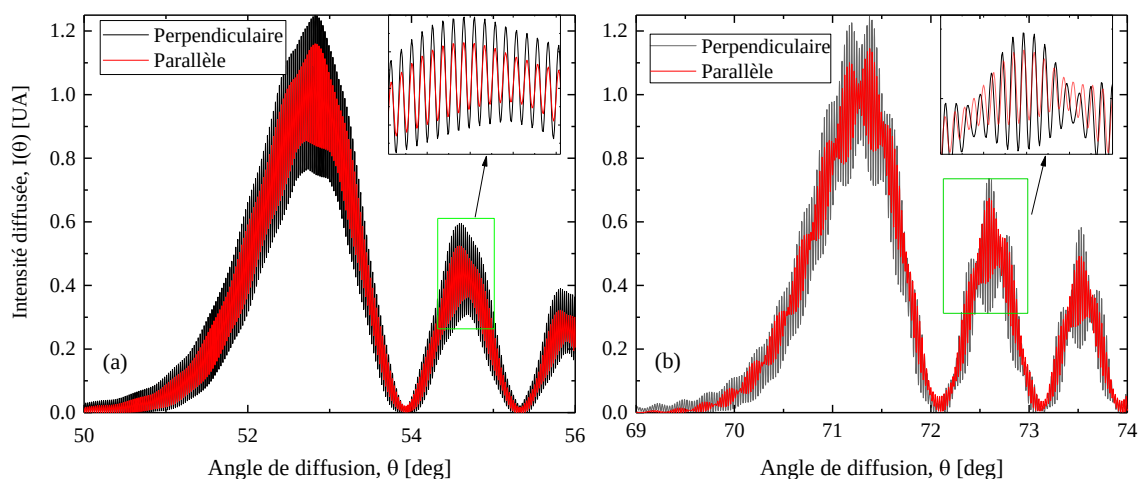


Figure 2-11 : (a) Figure 2-10 (b) après normalisation par l'aire sous la courbe ; (b) Diagrammes montrant les deux premiers AEC, après normalisation par l'intégrale de chaque diagramme.



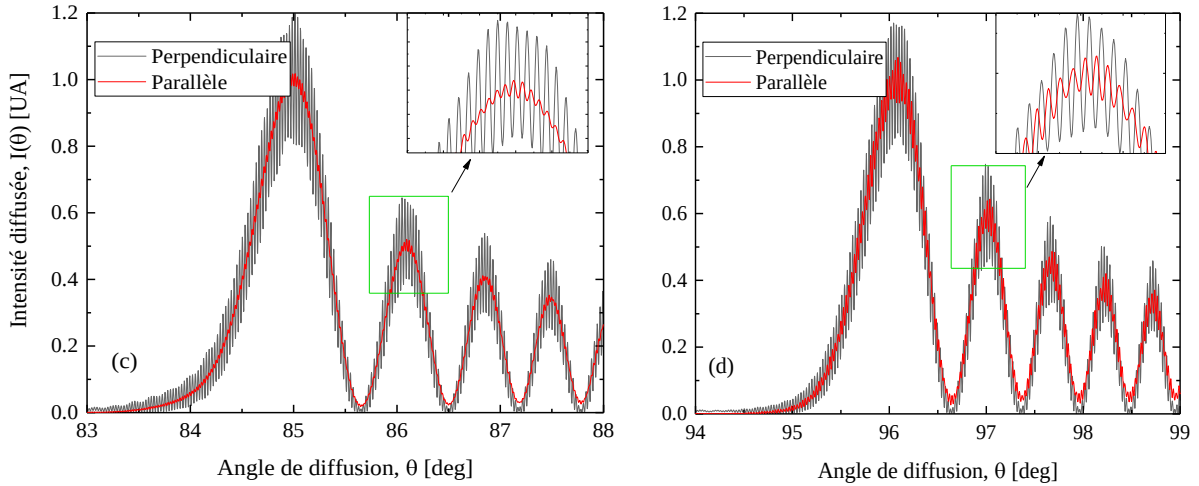


Figure 2-12 : Evolution selon la TLM du *ripple* pour les polarisations parallèle et perpendiculaire en fonction de l'indice relatif (respectivement 1,0356, 1,0681, 1,1005 et 1,1329) pour une goutte de 1mm de diamètre.

2.2.7.3 Caractéristiques du *ripple*

Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement au *ripple* dont on rappelle qu'il résulte de l'interférence entre les rayons $p=2$ et $p=0$. La Figure 2-13 montre les diagrammes de diffusion des contributions $p=0$ à 8 simulées avec la théorie de Debye pour (a) une goutte d'eau dans l'air ($D=1\text{mm}$, $m=1,332$, $\chi=1$) et (b) une goutte d'huile dans l'eau ($D=1\text{mm}$, $m=1,068$, $\chi=2$). Ces résultats confirment que ce sont bien les ordres $p=2$ et $p=0$ qui prédominent dans la région de l'AEC, mais également l'ordre $p=7$ pour le cas huile-eau, même si çà et là les autres ordres peuvent contribuer à l'AEC et donc en augmenter sa complexité. La Figure 2-14 montre les transformées de Fourier des diagrammes de gouttes d'eau ($m_1=1,3354$) dans de l'air et d'huile ($m_1=1,4263$) dans de l'eau à 20°C . Force est de constater que la contribution du *ripple* est facilement détectable. Elle prend la forme d'un pic dédoublé dans la zone $15\text{-}25\text{ deg}^{-1}$ pour le cas eau-air ou dans la zone $40\text{-}42\text{ deg}^{-1}$ pour le cas huile-eau. La Figure 2-15 montre l'évolution des deux fréquences caractéristiques du *ripple* en fonction du diamètre et de l'indice de réfraction dans le cas huile-eau. L'évolution de ces fréquences avec le diamètre est sensiblement linéaire, alors qu'elle est quasi nulle avec l'indice.

Les auteurs se divisent quant à l'intérêt ou non d'exploiter ce second réseau de franges à des fins de métrologie. En effet, plus la particule est petite, plus la fréquence du *ripple* se rapproche de celle de la structure basse fréquence, ce qui accroît l'incertitude de sa détermination. De plus, la mesure de la position des franges de basse fréquence et du point d'inflexion peut être rendue extrêmement difficile par la présence de ces oscillations de haute fréquence ([56, 57],...). Voir à ce sujet la Figure 2-16 qui compare les AEC produits par une même goutte lorsqu'elle est éclairée successivement par différentes longueurs d'onde. Pour éliminer ce *ripple*, différentes techniques ont ainsi été développées. On pourra citer, entre autres, l'utilisation d'un filtre passe-bas [58, 59], ou d'une source peu cohérente (laser femtoseconde [60]),... De manière opposée, les auteurs qui ont cherché à analyser le *ripple* l'ont essentiellement fait pour estimer la sphéricité des particules (voir par exemple [61, 62] et le § 2.2.6) ou

affiner l'estimation globale du diamètre de la particule (voir à propos le § 3.5.1.5 et § 4.1.34) [56].

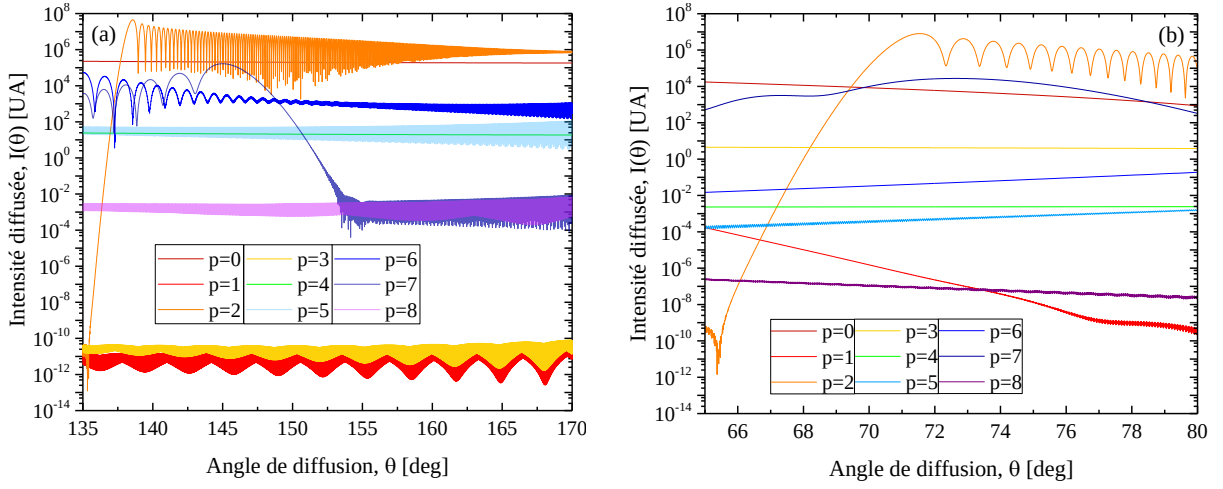


Figure 2-13 : Intensité des ondes partielles $p=0$ à $p=8$ dans le cas (a) d'une goutte d'eau de 1mm de diamètre dans de l'air, en polarisation perpendiculaire et (b) d'une goutte d'huile de 1mm de diamètre dans de l'eau en polarisation parallèle.

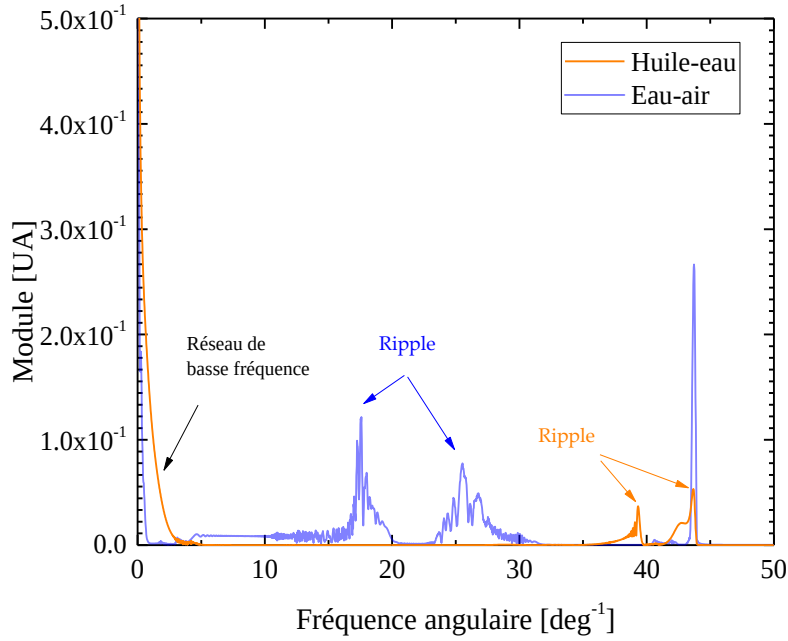


Figure 2-14 : Spectre de fréquence angulaire d'une goutte d'eau dans de l'air et d'une goutte de d'huile dans de l'eau de diamètre 1mm. La transformée de Fourier a été calculée à partir d'un diagramme de plage angulaire 135-165 deg pour le cas eau-air et 65-80 deg pour le cas huile-eau. Les pas angulaires sont de 1.10^{-4} deg.

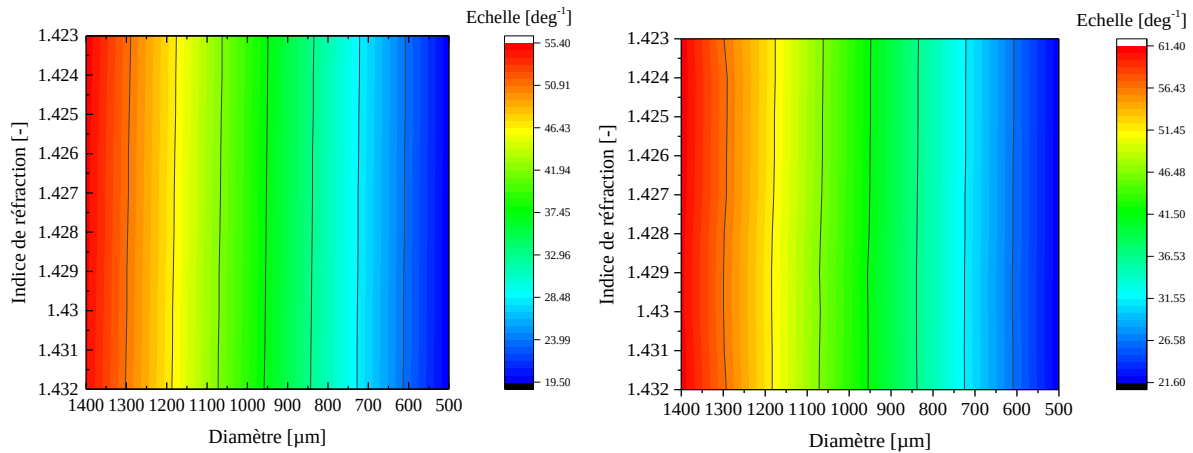


Figure 2-15 : Evolution des deux fréquences angulaires dominantes du *ripple* en fonction de l'indice de réfraction et du diamètre.

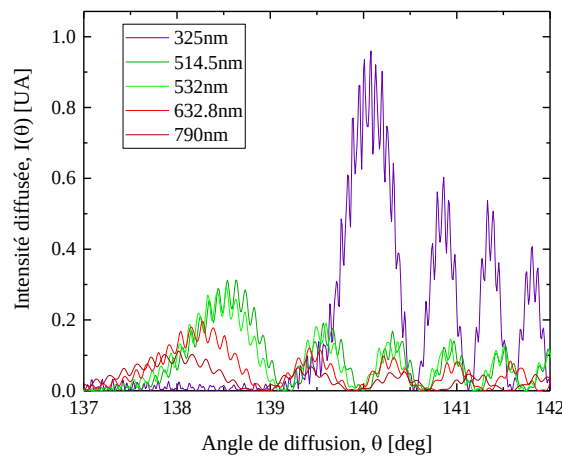


Figure 2-16 : Evolution du signal AEC pour une goutte d'eau millimétrique dans l'air à différentes longueurs d'ondes (calculs effectués avec la TLM, polarisation parallèle).

2.3 Modélisation de l'AEC produit par des nuages de gouttes

Classiquement, et de manière simplifiée, on distingue trois régimes de diffusion de la lumière à mesure que la concentration du milieu particulaire augmente, voir le schéma de la Figure 2-17 :

- la diffusion simple, qui met en jeu au plus une interaction entre le photon (virtuel) et le milieu particulaire. On parle dans ce cas de milieu optiquement dilué.
- la diffusion multiple, pour laquelle une quantité non négligeable de photons issus de la source interagissent successivement avec plusieurs particules du milieu avant leur détection. Dans ce régime, chaque particule diffuse de manière indépendante des autres.
- la diffusion dépendante (voire cohérente si les particules sont ordonnées), qui devient significative lorsque la distance inter particulaire est si faible que les particules diffusent de manière collective, comme des agrégats.

Le régime de diffusion simple est celui supposé par la quasi-totalité des granulomètres optiques. C'est dans ce régime de diffusion que se placent ces travaux de thèse.

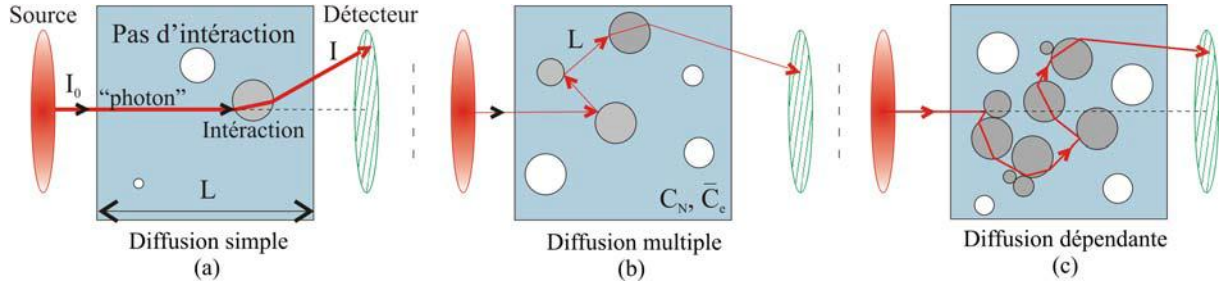


Figure 2-17 : Illustration des différents régimes de diffusion de la lumière par un milieu particulaire de densité optique croissante : (a) diffusion simple, (b) diffusion multiple et (c) diffusion dépendante [3].

2.3.1 Diffusion de la lumière par un nuage de particules optiquement dilué

Dans l'hypothèse de diffusion simple, les propriétés de diffusion (mais également d'absorption ou d'extinction) du milieu sont obtenues par l'intégration des propriétés de chaque particule. Soit C_n la concentration en nombre de particules sphériques par mètre cube du milieu, $f_n(D)$ la distribution granulométrique normalisée correspondante et m l'indice relatif des particules. Le profil moyen d'intensité $\bar{I}_x(\theta)$ diffusée par le milieu particulaire s'écrit :

$$\bar{I}_x(\theta) = C_n \int_0^\infty f_n(D) I_x(\theta, D, m, \lambda_0 / m_1) dD \quad (41)$$

L'intensité I_x diffusée à l'angle θ par une classe donnée de particules peut être calculée à l'aide d'un des modèles de diffusion présentés précédemment (TLM, théorie de Debye...).

Dans l'équation (41), la distribution granulométrique f_n est classiquement modélisée par une distribution canonique à deux paramètres, comme la loi normale :

$$f_n(D; \bar{D}, \sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{D - \bar{D}}{\sigma} \right)^2} \quad (42)$$

où $\bar{D}$ et σ_D représentent respectivement le diamètre moyen et l'écart-type en diamètre de la distribution, ou bien par la loi log-normale :

$$f_n(D; \mu, s) = \frac{1}{Ds \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D) - \mu}{s} \right)^2} \quad (43)$$

dont les paramètres μ et s sont reliés à la moyenne et à l'écart-type avec :

$$s = \sqrt{\ln \left(\sigma^2 / \bar{D}^2 \right) + 1} \quad (44)$$

$$\mu = \ln(\bar{D}) - s^2 / 2 \quad (45)$$

$$\bar{D} = e^{\mu + s^2 / 2} \quad (46)$$

$$\sigma^2 = \bar{D}^2 (e^{s^2} - 1) \quad (47)$$

Dans la littérature, d'autres distributions canoniques sont parfois utilisées comme la distribution de Rosin-Rammler (ou distribution de Weibull), la loi log-Laplace ou la loi log-hyperbolique, etc. [4].

2.3.2 Etude numérique des tendances

La Figure 2-18 illustre l'évolution de la structure $p=2$ de l'AEC produit par une distribution normale de gouttes, en fonction : (a) du diamètre moyen $\bar{D}$, (b) de l'écart-type relatif $\sigma / \bar{D}$ et (c) de l'indice de réfraction moyen. On observe une influence bien distincte des différents paramètres. Ainsi, outre la variation de l'intensité, le diamètre a principalement pour effet de dilater ou de contracter angulairement le diagramme de diffusion. Plus le diamètre augmente, plus les franges de basse fréquence se resserrent. L'écart-type relatif de la distribution a tendance à modifier le contraste des franges surnuméraires. Pour quantifier cette baisse de contraste, on définit la visibilité par [63] :

$$V = \frac{I_3 - I_2}{I_1 - I_2} \quad (48)$$

où I_n est l'intensité de la frange n . La Figure 2-18 montre que plus l'écart-type relatif augmente plus la visibilité de l'AEC diminue. Ce dernier devient plus uniforme du fait de la disparition des arcs surnuméraires. Enfin, le changement d'indice de réfraction tend à translater le motif AEC (il s'agit en fait d'une rotation). A noter que ces différents comportements, à l'exception de celui lié à l'écart-type relatif, sont également observés pour une goutte unique. La Figure 2-19 simule les mêmes variations mais avec des distributions de type log-normales. A diamètres moyens équivalents, la perte de contraste est plus importante. Toutes ces remarques sont confirmées par les évolutions de la Figure 2-20 qui permettent également d'évaluer la précision et les limites de la théorie d'Airy. A noter que, dans tous ces exemples, le *ripple* est totalement lissé par la polydispersion (même très faible) de l'échantillon.

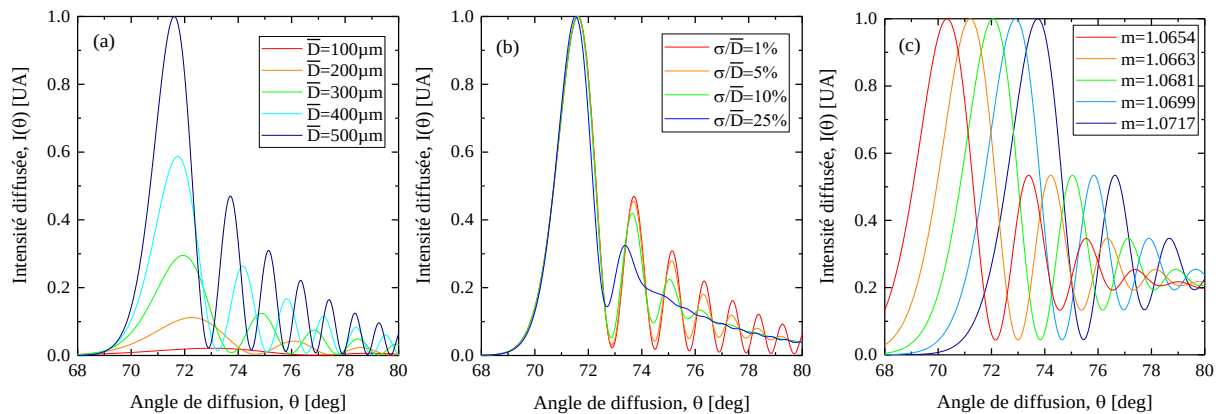


Figure 2-18 : Diagrammes de diffusion au voisinage de l'AEC pour une distribution normale de gouttes sphériques. Influence : (a) du diamètre moyen pour un écart-type et un indice constants ; (b) de l'écart-type pour un diamètre moyen et un indice constants ; (c) de la partie réelle de l'indice pour un diamètre moyen et un écart type constants ($\lambda=0,532\mu\text{m}$, et une polarisation parallèle, théorie de Debye ($p=2$)).

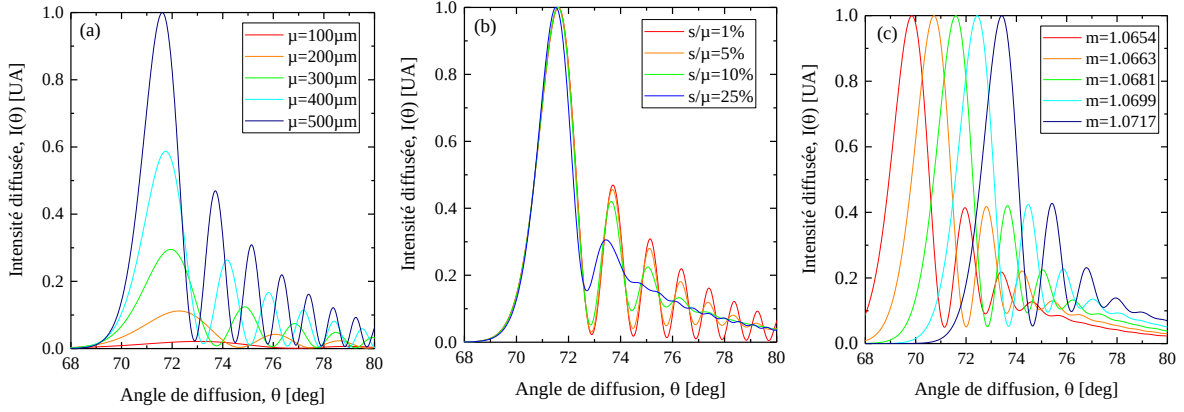


Figure 2-19 : comme la Figure 2-18 mais pour des distributions log-normales.

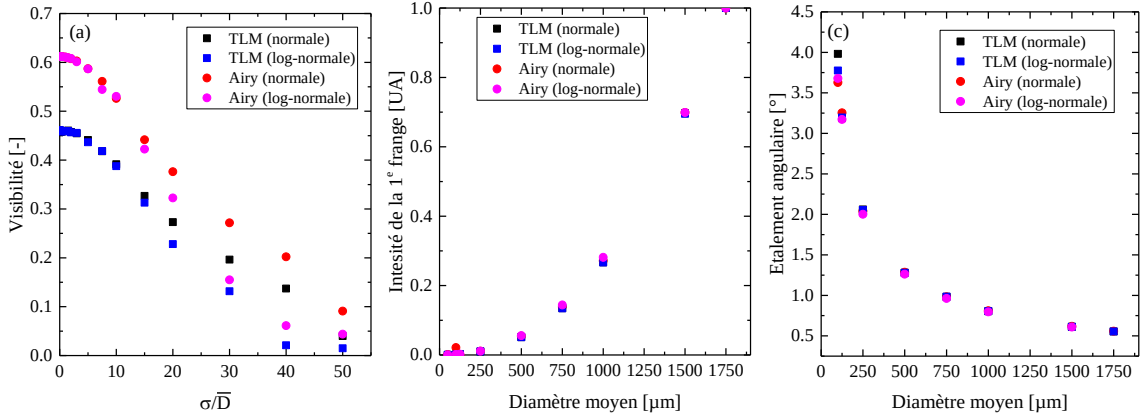


Figure 2-20 : Etude des AEC générés par des distributions normales et log-normales. (a) Evolution de la visibilité d'un nuage de diamètre moyen $500\mu\text{m}$ en fonction de l'écart-type relatif en diamètre, pour 200 particules. (b) Evolution de l'intensité de la première frange en fonction du diamètre moyen, à écart-type et nombre de particules constants. (c) Evolution de l'étalement angulaire (entre les franges $n=1$ et $n=2$) en fonction du diamètre moyen, à écart-type et nombre de particules constants ; ($\lambda=0,532\mu\text{m}$, et une polarisation parallèle).

On remarquera également que les différences entre distributions normales et log-normales ne sont véritablement apparentes que pour des écarts-types relatifs de plus de 15%.

2.4 Diffraction arc-en-ciel (DAC) : état de l'art

La diffractométrie arc-en-ciel (DAC) se décline en deux configurations. La première, qualifiée de « *standard rainbow technique* » (SRT, technique classique sur goutte unique), caractérise de manière directe et individuelle le diamètre et l'indice de réfraction d'une particule à la fois. La seconde, qualifiée de « *global rainbow technique* » (GRT, technique globale basée sur la diffusion d'ensemble) caractérise instantanément un ensemble (nuage) de particules pour en déterminer la granulométrie et l'indice de réfraction moyen. Dans ce qui suit, nous détaillons les observations tirées de la littérature sur les hypothèses sous-jacentes ou explicites, les avantages et les limites de ces deux variantes.

2.4.1 Caractérisation de gouttes individuelles (SRT)

Le principe de la SRT, qui consiste à enregistrer et analyser le signal AEC d'une goutte unique [11], a été introduit dans les années 90 par Anders et Roth [64, 65]. Dans ces travaux, l'objectif est de caractériser un train de gouttes monodisperse d'isooctane en combustion. La température des gouttes varie de 20 à 300°C. Les auteurs, mesurant les tailles et vitesses des gouttes avec un interféromètre phase Doppler, la DAC est uniquement utilisée pour mesurer l'indice de réfraction (et donc la température) des gouttes. Les résultats en termes de température sont jugés satisfaisants par ces auteurs dans la mesure où les écarts entre données expérimentales et données modélisées sont inférieurs à 7°C.

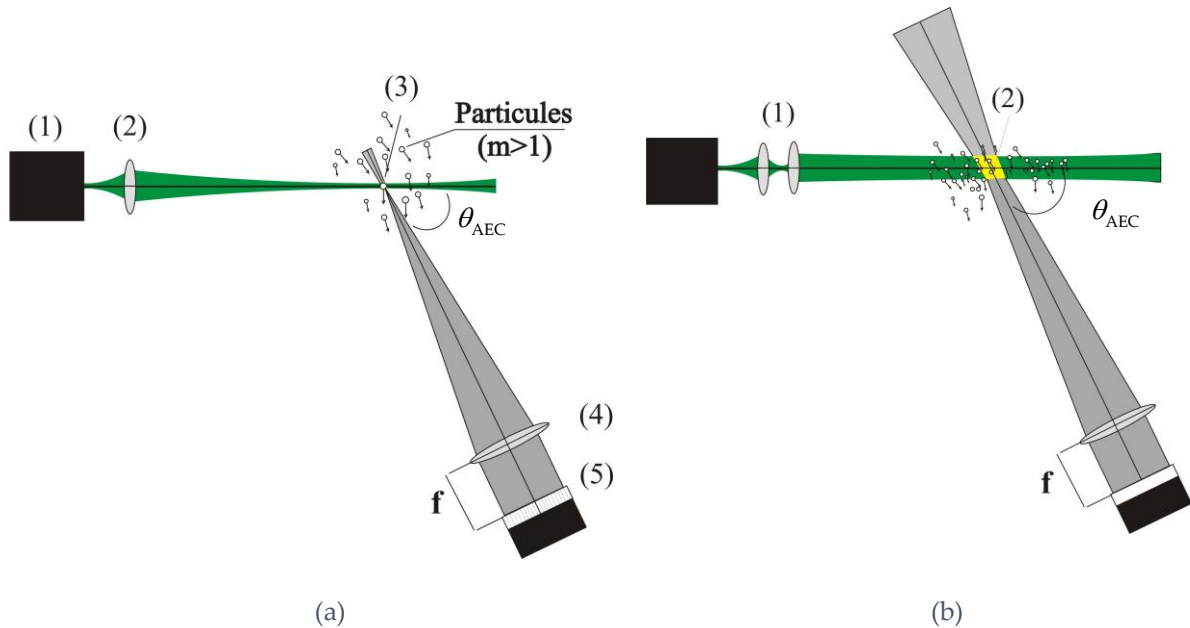


Figure 2-21 (d'après [11]) : Schéma de principe de la DAC pour la caractérisation de (a) particules individuelles ou (b) d'un ensemble de particules. (a) : (1) laser, (2) optique de focalisation, (3) volume de mesure (en jaune), (4) optique de Fourier de focale f , (5) caméra type CCD : 1D ou 2D ; (b) : (1) optique d'agrandissement et collimation et (2) volume de mesure élargi.

La Figure 2-21 (a) présente un schéma de principe d'un montage SRT type. Un nuage de particules est éclairé par un faisceau laser focalisé alors qu'une caméra enregistre le diagramme AEC dans le champ lointain. Pour ce faire, la caméra est placée à l'angle θ_{AEC} , derrière une lentille en configuration de Fourier. Un filtre spatial (trou ou fente optique, avec une à deux lentilles supplémentaires) peut être utilisé afin de limiter les dimensions du volume de mesure (c'est-à-dire éclairé et observé) par la caméra (par exemple [66]). Pour des raisons pratiques, la source laser est généralement un laser YAG continu, de longueur d'onde 532nm. Des longueurs d'onde de 514,5nm [56, 67], 632,8nm (laser Helium-Neon, [12, 56, 68]) et même 325 nm [69] sont parfois utilisées. Dans tous les cas, celle-ci doit être stable et la cohérence du laser doit dépasser quelques centimètres. La puissance du laser, de l'ordre de quelques Watts, est nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. Pour mieux figer le *ripple* et éliminer les perturbations passagères telles que les oscillations de forme, on peut également utiliser un laser pulsé (type YAG doublé, voir van Beeck et Riethmuller [41]).

En ce qui concerne le dispositif d'enregistrement, plusieurs variantes peuvent être envisagées. Par exemple, van Beeck et Riethmuller ont utilisé un photomultiplicateur couplé à une mesure de vitesse [56]. Cependant, dans la très grande majorité des études, c'est un capteur CCD de grande dynamique qui est utilisé pour enregistrer les AEC. En principe, il n'est pas nécessaire que la matrice CCD soit bidimensionnelle. En pratique, ceci permet de faciliter la procédure d'alignement et d'augmenter significativement le rapport signal sur bruit (moyenne des signaux sur plusieurs lignes de pixels).

2.4.2 Caractérisation de nuages de gouttes (GRT)

Van Beeck *et al.* [70] ont étendu la SRT à une technique d'ensemble, de la même façon que la technique de diffraction vers l'avant est devenue la « diffractométrie laser » [4]. Cette technique d'ensemble, qualifiée de « globale » et désignée par l'acronyme GRT, a été principalement appliquée à l'étude de nuages de gouttes polydisperses dans un gaz (sprays) [71].

Comme illustré sur le schéma de principe de la Figure 2-21 (b), pour passer de la SRT à la GRT, il suffit du point de vue technique d'éclairer et observer un ensemble de particules. Pour ce faire, il faut augmenter les dimensions du volume de mesure et donc la taille du faisceau d'éclairage (à l'aide par exemple d'un collimateur et d'un agrandisseur de faisceau), mais aussi celle du trou optique. On peut aussi augmenter le temps d'exposition de la caméra. En guise d'illustration de la technique DAC opérée en mode GRT, la Figure 2-22 montre (a) une image obtenue par Vetrano *et al.* [15] pour un nuage de gouttes d'huile de silicone dans de l'eau, (b) le signal GRT correspondant, (c) une comparaison entre profils GRT expérimental et reconstruit et (d) les distributions granulométriques obtenues par GRT et imagerie. On remarquera que, du fait de la très grande polydispersion du nuage de gouttes, le *ripple* a disparu de même que les franges surnuméraires d'ordre élevé.

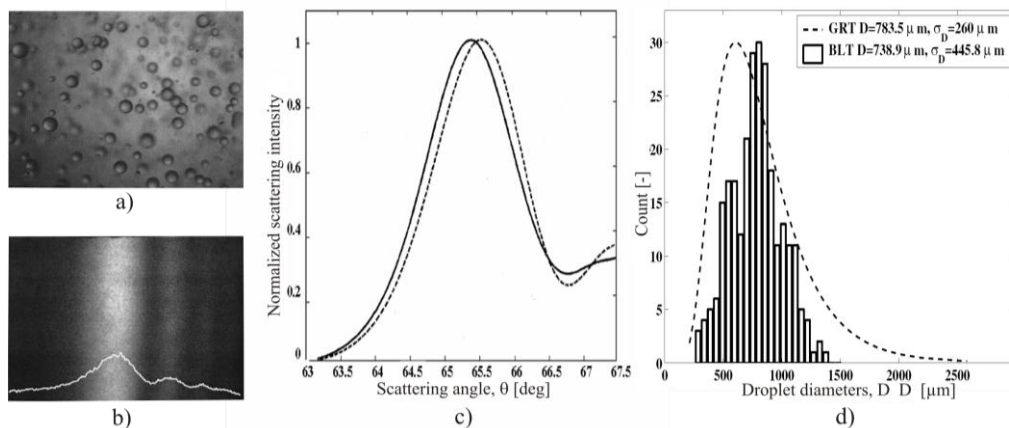


Figure 2-22 (d'après [15]) : (a) Image d'un nuage de gouttes d'huile de silicone dans de l'eau ; (b) AEC global correspondant ; (c) comparaison des profils moyens de l'AEC expérimental et reconstruit ; (d) comparaison des distributions granulométriques obtenues.

Comme la GRT conduit à sommer optiquement un grand nombre de signaux individuels, elle restitue des signaux de bien meilleur rapport signal sur bruit que la SRT (et/ou nécessite des lasers de puissance moindre). Comme montré sur la Figure 2-22 (c), elle permet

également d'éliminer directement le *ripple* [11], la polydispersion opérant en quelque sorte l'effet d'un filtrage passe-bas. Certains auteurs avancent que le mode GRT serait plus robuste vis-à-vis des biais liés à la non-sphéricité des particules ou à leurs trajectoires aléatoires dans le volume de mesure. Nous reviendrons sur cela dans le § 2.4.4.2. Nous reviendrons également sur le nombre de gouttes nécessaires pour créer un motif de GRT convergent, c'est-à-dire inversable [10].

Saengkaew *et al.* [72] ont montré que l'indice mesuré par GRT dépend de la distribution de taille lorsque les gouttes ont des températures différentes. Cette dépendance s'explique par le fait que, l'intensité des signaux AEC dépendant de la taille de manière non linéaire (loi en $D^{7/3}$ d'après la théorie d'Airy), les diagrammes GRT sont pondérés par cette même loi ainsi que tous les paramètres que l'on en déduit.

2.4.3 Précisions obtenues dans la littérature

Il a longtemps été discuté de la gamme des tailles mesurables avec cette technique. En effet, les grosses gouttes tendent à devenir rapidement non-sphériques, ce qui augmente les incertitudes qui sont difficiles à estimer sans modèle de diffusion *ad hoc*. Pour les petites gouttes, la limite principale est liée à l'étalement angulaire des diagrammes et un *ripple* très intense. Dans ce dernier cas, selon Hom et Chigier [73], l'incertitude obtenue avec la théorie d'Airy est trop faible dès que le diamètre des gouttes est inférieur à $20\mu\text{m}$. Cependant, Saengkaew *et al.* [74] annoncent la possibilité de mesurer très correctement ces gouttes avec la CAM (théorie Nussenzveig) et un montage *ad hoc*. De fait, la précision absolue ou la répétabilité des mesures par DAC (encore en cours de développement) sont assez peu discutées et quantifiées dans la littérature. Qui plus est, elles dépendent énormément des conditions expérimentales. Dans des conditions extrêmement contrôlées (goutte isotherme en lévitation dans un champ acoustique), Onofri *et al.* [32] annoncent, par comparaison avec des mesures ombroscopiques, une erreur quadratique moyenne de l'ordre de $0,35\mu\text{m}$ sur le diamètre et de $\pm 5.10^{-4}$ sur l'indice pour des gouttes de 100 à $800\mu\text{m}$ de diamètre et 2-10% d'ellipticité. En prenant en compte les diagrammes avant (zone de diffusion vers l'avant) et arrière (zone du premier AEC), Saengkaew *et al.* [67] annoncent une précision de 2-3% sur le diamètre et 10^{-3} pour l'indice (soit une dizaine de degrés Celsius) pour des particules de plus de $100\mu\text{m}$. Si la taille est connue par ailleurs, ces mêmes auteurs [57] estiment que l'erreur de mesure sur l'indice de réfraction peut être inférieure à $\pm 5.10^{-4}$ pour une particule individuelle avec une faible partie imaginaire et une partie réelle de l'indice de réfraction entre 1,35 et 1,37. Pour un jet de solution de NaCl/eau dé-ionisée dans l'air, Song *et al.* [62] estiment à 5% la précision sur le rayon (si celui-ci est supérieur à $250\mu\text{m}$) et à 5.10^{-4} sur l'indice. De façon plus globale, nous dirons que les meilleures précisions obtenues en SRT sont d'après la littérature de :

- $0,01\mu\text{m}$ pour le diamètre²
- $0,2\mu\text{m}$ pour la variation de diamètre³

² Pour des gouttes monodisperses d'éthanol dans de l'air d'une centaine de micromètres de diamètre. Le diagramme avant est également enregistré [57]

- de l'ordre de la quatrième décimale pour l'indice⁴
alors qu'en mode GRT on obtient ⁵:
- 3μm pour le diamètre moyen,
- 2μm pour l'écart-type en diamètre,
- de l'ordre de la quatrième décimale pour l'indice.

2.4.4 Autres biais et limites constatées

2.4.4.1 Concentration en particules

L'inversion des signaux SRT ou GRT est basée sur une hypothèse de diffusion simple. En cas de milieu relativement dense, il convient donc de se ramener autant que possible dans des conditions de milieu optiquement dilué. Pour agir dans ce sens, on ne peut bien souvent que diminuer les dimensions du volume de mesure car les autres solutions (dilution de l'écoulement, augmentation de la longueur d'onde d'éclairage, utilisation de photons balistiques, etc.) sont souvent très difficiles à mettre en œuvre. Quoi qu'il en soit, ceci ne permet pas d'éliminer tous les biais liés à une concentration excessive en particules [75] : apparition de phénomènes d'interférence et d'écrantage, détectabilité réduite des plus petites gouttes, ... En cas de milieu dense, la complexité des signaux obtenus rend quasiment impossible la mise en œuvre du mode SRT. Quant aux signaux GRT, ils peuvent être analysés mais c'est au niveau de leur inversion que les problèmes apparaissent du fait de la diffusion multiple. Dans le cas contraire, c.-à-d. d'un milieu extrêmement dilué, la difficulté principale est liée à la faible robustesse des statistiques obtenues. Pour pallier ce problème, on peut augmenter les dimensions du volume de mesure (même si certaines aberrations optiques limitent rapidement l'intérêt cette solution [75]) et augmenter la durée des acquisitions. En mode SRT, la durée de l'analyse est ainsi augmentée de manière substantielle, alors qu'en mode GRT cette augmentation (principalement du temps d'exposition de la caméra) est plus modeste [10]. Dans les deux cas, les statistiques obtenues sont pondérées par la vitesse (qui demeure inconnue) des particules. Pour fixer les ordres de grandeur sur la concentration optimale pour le mode GRT, nous reprendrons les conclusions de van Beeck *et al.* [70] qui estiment qu'elle est de l'ordre de 10^{11} gouttes/m³ pour un volume de mesure de 10mm³.

Pour ce qui est de la mesure de la concentration absolue en gouttes de nuages, si l'on excepte les méthodes couplées [76]), aucune solution ne semble avoir été proposée à ce jour. En revanche, avec l'équation (41), on peut obtenir une estimation de la concentration relative si l'on maintient constante la puissance laser et le gain de la caméra.

³ Pour un flux de gouttes d'éthanol dans de l'air d'une centaine de micromètres de diamètre. Le diagramme avant est également enregistré [67]

⁴ Pour des gouttes monodisperses d'éthanol dans de l'air d'une centaine de micromètres de diamètre. Le diagramme avant est également enregistré [57]

⁵ Pour un nuage de gouttes d'eau/éthanol dans l'air de moins d'une centaine de micromètres pour le diamètre moyen [11]

2.4.4.2 Ecart à la sphéricité des particules

D'une manière générale, plus le diamètre des gouttes augmente, moins celles-ci sont sphériques. La tension superficielle est en effet de moins en moins à même de compenser les forces asymétriques (pesanteur, trainée,...) [32]. La non-sphéricité dépend également beaucoup de la nature des fluides utilisés et de la gamme de taille des gouttes. De fait, elle est souvent liée à des nombres de Weber⁶ faibles. En guise d'illustration, la Figure 2-23, tirée de Lohner *et al.* [13], montre l'évolution, en fonction de leur diamètre, de la forme de gouttes de (a-c) toluène et de (d-e) cyclohexyl acetate en ascension dans de l'eau. La goutte (a) est sphérique, la goutte (b) est très légèrement déformée, tandis que la forme oblate de la goutte (c) est très claire (le Reynolds de la goutte dépasse ici 300). Pour les gouttes de cyclohexyl acetate de même diamètre initial, les déformations sont bien plus faibles. Une simple méthode de tracé de rayons montre que l'angle d'AEC décroît lorsque la forme de la particule change d'oblate à prolate [13]. L'analyse avec un modèle pour particule sphérique des AEC produits par des gouttes non-sphériques induit de ce fait des erreurs importantes. Ainsi, pour des gouttes d'eau analysées en mode SRT [15], un défaut de sphéricité de 1% peut déplacer le diagramme de 1 deg et conduire à des erreurs dans la mesure de température de $\pm 40^\circ\text{C}$. En règle générale, les auteurs se contentent de rejeter les signaux AEC des gouttes non-sphériques quand celles-ci sont caractérisées comme telles ! Pour ce faire, l'approche la plus commune est de comparer le diamètre estimé à partir de la composante basse fréquence de l'AEC (due aux rayons $p=2$ et à trois courbures locales) et celui-estimé à partir du *ripple* (résultante de l'interférence des rayons $p=0$ et $p=2$, et donc une mesure à plus grande échelle du diamètre de la goutte). Pour une goutte sphérique, de courbure constante, ces deux diamètres doivent être égaux. Toute différence ne peut être attribuée qu'à la non-sphéricité de la goutte. En se fixant un seuil *ad hoc*, on peut ainsi rejeter les particules non sphériques mais sans pouvoir estimer précisément leur taux de non sphéricité !

De fait, à l'exception de travaux très récents [30, 32], l'interprétation quantitative des AEC de gouttes non sphériques est jugée impossible : faute de modèle de diffusion *ad hoc* et du nombre d'inconnues supplémentaires (trois rayons principaux et trois angles d'Euler pour un simple ellipsoïde). Ajoutons que cette méthode de rejet des particules non sphériques est biaisée par le fait que l'on ne connaît pas les propriétés des particules rejetées alors que les plus grosses particules tendent à être beaucoup plus souvent non sphériques que les petites. A l'origine, l'idée était que la GRT est globalement moins sensible aux effets de non sphéricité. Deux raisons à cela : elle restitue une sorte de moyenne [27, 70, 77] et, au premier ordre, les particules non sphériques, si elles sont en faible nombre et orientées aléatoirement, ne contribuent à l'AEC global que sous la forme d'un fond uniforme [10]. Ce point est encore très controversé. D'après certains auteurs [78] cela semble être bel et bien le cas. Pour d'autres, ce n'est pas le cas [32, 68] car les diagrammes de diffusion de gouttes non-sphériques laissent apparaître d'autres caustiques très intenses et très localisées [35, 79-82] et

⁶ On rappelle que le nombre de Weber est un nombre adimensionnel utilisé en mécanique des fluides pour caractériser l'écoulement de fluides à l'interface d'un système multiphasique.

pas seulement un léger décalage de l'AEC classique (comme le stipule le modèle de Möbius [27] par exemple).

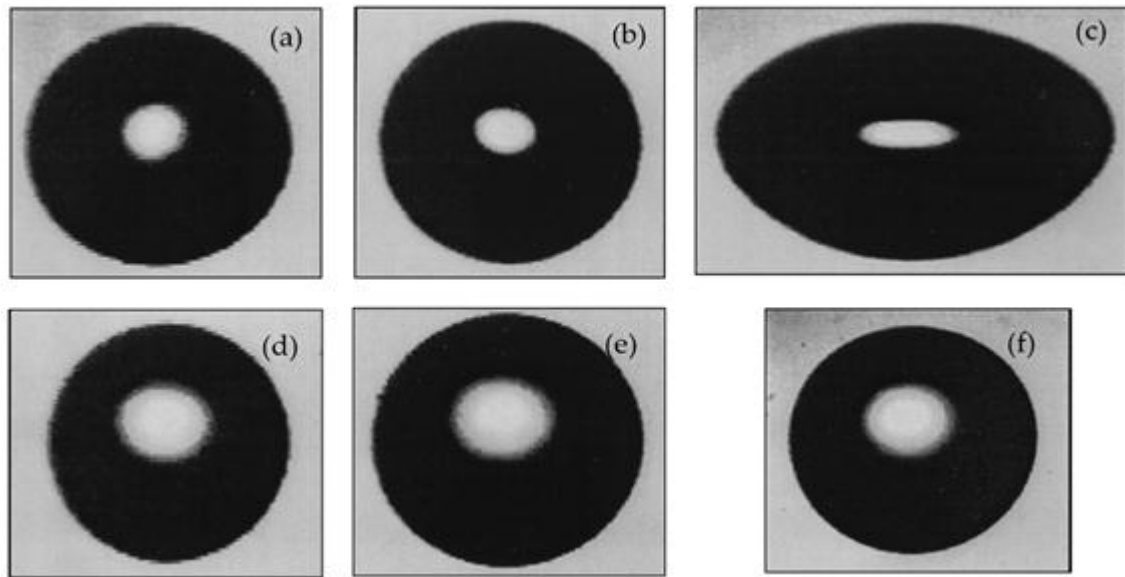


Figure 2-23 (d'après [13]) : Images omboscopiques de gouttes de toluène de différents diamètres en ascension libre dans de l'eau (a) 2mm, (b) 3mm, (c) 4,5mm. Idem dans le cas de gouttes de cyclohexyl acetate de diamètre (d) 2mm, (e) 3mm, (f) 4,5mm.

2.4.4.3 Dépendance avec l'indice de réfraction et effets des gradients d'indice

Lorsqu'elles sont détaillées, les expériences pour déterminer l'indice de réfraction des liquides étudiés sont généralement faites à température ambiante et à pression atmosphérique ou dans des conditions isothermes. Peu d'auteurs discutent du possible chauffage des gouttes par le laser. Ceux qui en parlent assurent que son effet est négligeable. Vetrano *et al.* [15] le confirment par le fait que le facteur de dispersion de la distribution en température est quasi nul, Onofri *et al.* [32] justifie cela par un bilan thermique simplifié. Concernant l'homogénéité des gouttes et du gaz environnant, les configurations choisies par la plupart des auteurs sont telles qu'il n'y a pas de gradients internes d'indice (et donc de température et composition). Les raisons invoquées sont justifiées par des conditions isothermes, l'utilisation de fluides purs, ou bien la présence de recirculations homogénéisant la température ou composition des gouttes, etc. [32].

Certaines études sont en revanche spécifiquement focalisées sur l'effet de ces gradients d'indice d'indice sur le signal AEC [11]. Il en ressort que la réfractométrie AEC serait plutôt sensible aux aux gradients d'indice en proche paroi [57]. Lorsque l'indice est supérieur en surface (par rapport au rapport au centre de la goutte), cela tend à diminuer l'angle du premier AEC par comparaison à une goutte homogène, voir à ce propos la

Figure 2-24 tirée de Lemoine et Castenet [10]. Pour modéliser l'effet des gradients sur l'indice de réfraction il y a trois approches. La première est basée sur la généralisation de la TLM à des particules multicouches. Cette approche rigoureuse est limitée à des gradients avec symétrie sphérique ou cylindrique [50-53, 83]. La seconde approche, développée par Schneider *et al.* [84, 85], consiste à intégrer l'équation eikonale de l'optique géométrique pour

déterminer la trajectoire courbe des rayons lumineux en présence de gradients. En principe, cette méthode peut traiter des gradients de forme arbitraire. En pratique, on sait que l'optique géométrique ne peut pas prédire correctement le voisinage immédiat de la caustique AEC. Ajoutons que, à notre connaissance, le modèle développé par Schneider *et al.* [84] ne prend pas en compte plusieurs résultats importants de l'optique physique comme les déphasages liés aux lignes focales, le facteur de divergence,.... La troisième approche, développée par Vetrano *et al.* [86] notamment, utilise l'approche eikonale pour déterminer l'angle d'AEC et la théorie d'Airy pour le calcul de l'AEC dans le champ lointain.

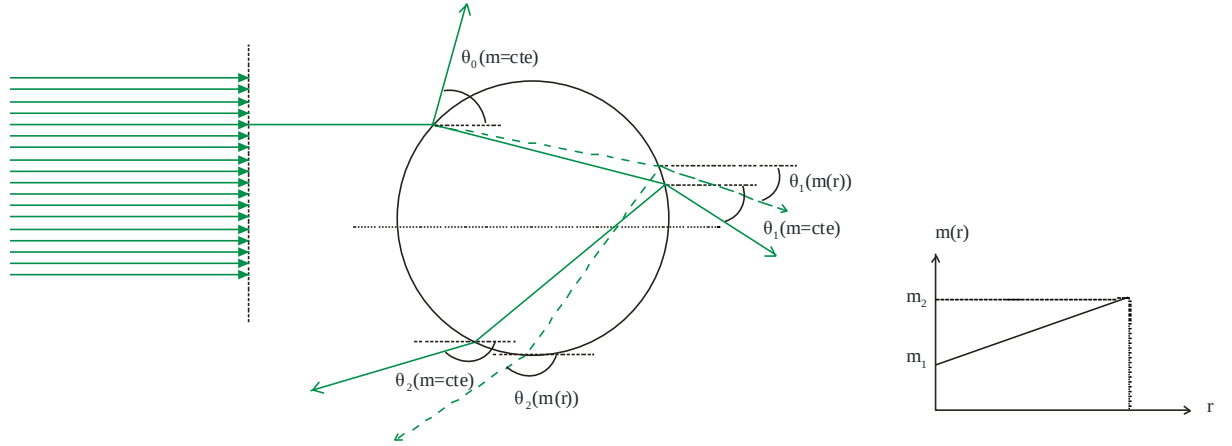


Figure 2-24 (d'après [10]) : Représentation des rayons $p=1$ et $p=2$ pour une goutte sphérique avec et sans gradient d'indice radial. Les traits pleins et les pointillés correspondent au cas de la particule homogène et au cas de particule à gradient d'indice. La figure de droite représente l'évolution de l'indice au sein de la particule avec m_1 et m_2 pour l'indice au cœur et l'indice à la surface de la particule. A noter qu'à l'intérieur de la goutte, les rayons $p=2$ ont normalement des trajectoires courbes.

Saengkaew *et al.* [67] ont réalisé une étude de sensibilité de la SRT aux gradients radiaux d'indice avec un code de TLMG [50]. Il ressort de cette étude qu'il est possible de considérer un indice effectif pour la particule de sorte que le diagramme de diffusion soit quasi-identique à celui obtenu expérimentalement. Ces auteurs proposent également un modèle simplifié de profil radial d'indice de réfraction au sein de la goutte en évaporation :

$$m(x) = m_c + (m_s - m_c)X \quad (49)$$

où m_c et m_s sont les indices au cœur et en surface, x la distance par rapport au centre de la particule et X fonction transcendante de x . En fait, ce gradient n'a pas pu être estimé expérimentalement par ces auteurs.

2.4.4.4 Effets de trajectoire

Comme la plupart des techniques de granulométrie laser, la DAC utilise un faisceau d'éclairage avec un profil d'intensité gaussien (mode TM00). Pour de faibles valeurs du rapport diamètre de particule sur la largeur au col faisceau ($D/2\omega_0 \leq 3-5$), les poids des rayons $p=2$ et $p=0$ qui contribuent au signal AEC peuvent donc varier fortement avec la position des particules dans le volume de mesure [51]. Ceci est d'autant plus gênant que les trajectoires des particules demeurent inconnues et que ces effets de pondération ne peuvent pas être pris

en compte avec la TLM classique. A notre connaissance, ces effets n'ont jamais été étudiés expérimentalement dans le cas de la DAC, mais ils l'ont été dans le cas de la diffusion critique [66, 75], qui est le pendant de DAC pour le cas de bulles (indice de réfraction relatif $m < 1$) [63, 66, 87, 88]. Dans ce dernier cas, il a été montré que les effets de trajectoire peuvent se compenser (et donc être négligés) en mode GRT si les trajectoires des particules dans le volume de mesure sont réellement aléatoires.

A noter que, quand cela est possible avec le système étudié, on peut toujours limiter ces effets de trajectoire en augmentant les dimensions du volume de mesure et du filtre spatial de la détection. C'est cette solution qui a été retenue dans ce travail de thèse.

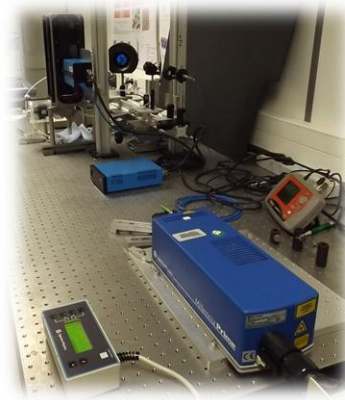
2.4.4.1 Analyse et inversion des signaux

Dans la littérature, différentes méthodes sont utilisées pour inverser les signaux AEC, c'est-à-dire déterminer le diamètre et l'indice de réfraction de gouttes à partir de l'analyse des signaux expérimentaux et de la connaissance d'un modèle de diffusion directe. L'inversion peut être rendue plus ou moins difficile par la nature de l'écoulement (polydispersion, compositions variables, gradients de température) et la complexité des signaux (*ripple* important, corrélation intensité-trajectoire forte, faible rapport signal sur bruit...). En mode SRT comme en mode GRT, certains auteurs se contentent d'utiliser un ou deux points spécifiques du diagramme pour estimer les quantités recherchées. Par exemple, van Beeck et Riethmuller [89, 90] utilisent pour la SRT une méthode directe basée sur la détermination de la position angulaire des franges principales de l'AEC (voir § 3.5.1.13). La précision de cette méthode est très limitée car les deux quantités mesurées, l'écart entre deux franges et la position absolue, dépendent toutes les deux des paramètres recherchés. Dans le cas de la GRT, van Beeck *et al.* [70, 91] ont utilisé les points d'inflexion autour du premier maximum de l'AEC pour estimer la température de sprays d'eau (gouttes millimétriques) avec une précision de 4°C. Vetrano *et al.* [15] avancent qu'une méthode basée sur l'extraction de points singuliers de l'AEC est très sensible au bruit de mesure. Nous partageons cette analyse car la détection de points d'inflexion nécessite le calcul de dérivées secondes, ce qui est une gageure avec des signaux expérimentaux à faible rapport signal sur bruit. Dans le cas de la diffraction à l'angle critique [25, 92, 93], la meilleure méthode d'inversion pour un nuage semble être basée sur l'inversion des diagrammes avec une méthode de moindres carrés, sans hypothèse sur la forme de la distribution granulométrique si ce n'est que celle-ci est nécessairement positive (*non-negative least-square algorithm*, NNLSQ) [94, 95]. La régularisation du problème tend cependant à surestimer la largeur des distributions et/ou faire apparaître des particules « fantômes ». Les autres approches, comme celles implémentées dans ce travail de thèse sont basées sur une méthode d'estimation de paramètres avec moindres carrés pondérés [95], voir le Chapitre 3.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principes sous-jacents ainsi que les modèles électromagnétiques et approximations les plus utilisées pour prédire les propriétés du phé-

nomène d'AEC. Certains de ces modèles, comme la TLM, sont rigoureux alors que d'autres, comme la Théorie d'Airy et l'approximation dérivée de la CAM, ont une précision limitée mais sont numériquement plus efficaces. Les spécificités des AEC étudiés dans cette thèse : localisation vers l'avant, contraste maximal pour la polarisation parallèle, etc. sont liées au faible indice relatif et au très grand paramètre de taille des gouttes considérées. Dans ces conditions, les prédictions de la théorie d'Airy ou de l'approximation dérivée de la CAM se révèlent très imprécises. C'est ce qui a motivé notre choix d'utiliser principalement la TLM pour réaliser les modélisations et inversions. Les limites et avantages des deux variantes de DAC (SRT et GRT) ont été également résumés. Nous avons détaillé un peu plus longuement certains artefacts : effets de trajectoire, des gradients d'indice, de la concentration... En effet, même si dans la littérature l'origine et les conséquences de ceux-ci ont été essentiellement étudiés pour des systèmes gaz-liquide, tout laisse à penser qu'ils existent aussi dans le cas des systèmes liquide-liquide.



Chapitre 3 Dispositif expérimental et traitement des signaux

Dans ce chapitre, nous décrivons les principaux dispositifs expérimentaux et méthodes de traitement des signaux arcs-en-ciel mis en œuvre. Les caractéristiques des boucles fluides et fluides simulants sont donc détaillées, de même que celles des deux voies de mesure qui ont été systématiquement utilisées : une voie directe basée sur la diffractométrie arc-en-ciel et une voie complémentaire reposant sur l'imagerie directe des gouttes. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description détaillée des méthodes de simulation et d'inversion des signaux arcs-en-ciel, puis à la validation de ces différents outils.

3.1 Boucles fluides et mélanges étudiés

3.1.1 Boucles fluides

Deux boucles ont été mises au point durant ce travail de thèse : une boucle sur gouttes en mouvement mais sans transfert de matière entre les phases, et une boucle avec transfert de matière sur une goutte unique et immobile. La première boucle fluide est construite autour d'une cuve rectangulaire en acier inox de section carrée, équipée de quatre hublots de verre pour les diagnostics optiques. Au centre de la partie basse de la cuve est disposé un générateur de gouttes sur demande à percussion, voir la Figure 3-1 (a). Le générateur de gouttes est essentiellement composé de quatre éléments : une aiguille de type chromatographie (dans laquelle est injecté le fluide à caractériser), un pousse seringue contrôlant le débit de fluide, un percuteur à électro-aimant, et une électronique de commande et synchronisation, voir la Figure 3-2. A faible débit Q d'injection, l'aiguille produit un train de gouttes quasi monodisperses (cf. Chapitre 4) qui passe au centre du volume de mesure (situé à environ 200mm au-dessus de l'orifice de sortie de l'aiguille) des systèmes optiques. L'électroaimant

exerce une brève impulsion transverse sur l'aiguille de façon à détacher les gouttes en formation avant qu'elles n'aient atteint leur taille maximale en régime statique. La fréquence de percussion de l'aiguille est modulable entre $F=0,1$ à 3Hz par pas de $0,1\text{Hz}$. Pour nos conditions expérimentales, et en particulier les fluides que nous utilisons (essentiellement des gouttes d'un fluide organique visqueux dans une phase aqueuse continue), on peut ainsi obtenir des gouttes dont le diamètre varie dans la gamme $D=0,65\text{-}2\text{mm}$ pour un débit constant d'injection de l'ordre de $Q=0,5\text{mm}^3/\text{s}$ [5] :

$$D = \sqrt[3]{\frac{6Q}{\pi F}} \quad (50)$$

A fort débit d'injection, le même système produit un jet capillaire qui se fragmente (atomise) assez rapidement pour former un nuage polydisperse de gouttes (cf. Chapitre 4). A noter que l'ensemble du système d'injection est réversible, il pourrait donc permettre la production de gouttes d'une phase aqueuse dans une phase organique statique (dans ce cas on observerait le phénomène de diffusion critique [25, 66] et non l'AEC).

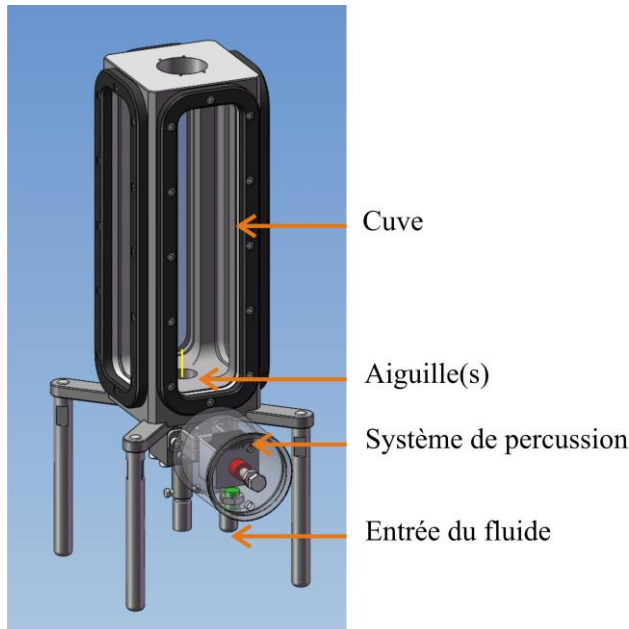


Figure 3-1 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la mesure sur des gouttes en mouvement.

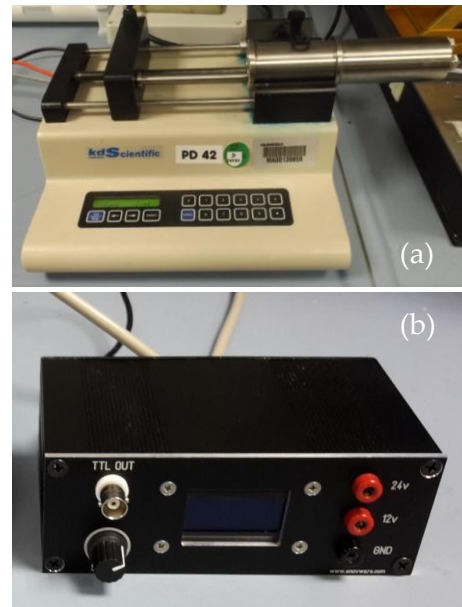


Figure 3-2 : Photographie des éléments de la boucle fluide composée de (a) pompe à peristaltique, (b) boîtier électronique.

La deuxième boucle fluide est conçue autour d'une cuve rectangulaire (cf. Figure 3-3) réalisée en polyétheréthercétone (désigné par le sigle PEEK : PolyEtherEtherKetone). La section rectangulaire de cette cuve permet de limiter les réflexions parasites du faisceau. Pour l'étude des transferts de masse, la cuve est remplie d'une phase continue au repos alors que la goutte, unique et statique, est piégée en bout d'une aiguille elle-même reliée à une seringue. L'aiguille est montée sur un dispositif réglable en hauteur de façon à pouvoir ajuster la position de la goutte dans le volume de mesure optique (centré sur la goutte). Technique-

ment, cette boucle est également réversible. La goutte peut donc être sessile ou pendante, même si seule la première configuration a été étudiée durant cette thèse.

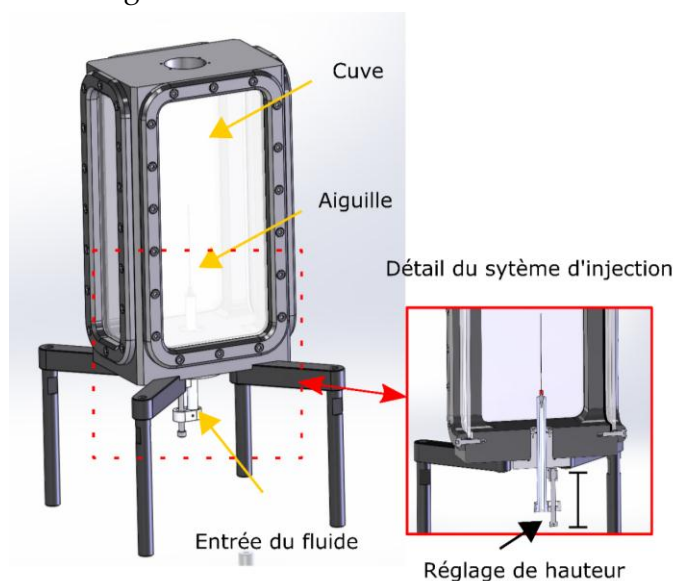


Figure 3-3 : Schéma de principe de la boucle fluide pour l'étude des transferts sur goutte sessile (ou pendante).

3.1.2 Propriétés des fluides utilisés

Pour des raisons évidentes, les fluides radioactifs mis en jeu dans le retraitement du combustible usé n'ont été pas utilisés dans ce travail dont le but est d'évaluer le potentiel de la DAC en tant que technique non destructive pour les études d'extraction liquide-liquide.

Pour les expériences sur des trains et nuages de gouttes, la phase organique retenue est un mélange de de TetraPropylène Hydrogéné (TPH) et de Marcol 52. Le TPH a été choisi car il s'agit du diluant de l'extractant (le TributylPhosphate, TBP) utilisé dans le procédé de retraitement du combustible dans les proportions respectives 70% et 30%. Cependant, des mesures pour différents mélanges TBP et TPH ont montrées que les variations d'indice obtenues étaient trop faibles pour la résolution attendue de la DAC (de l'ordre de $\Delta m < 1.10^{-4}\%$). C'est pourquoi, le TBP a été finalement remplacé par le Marcol. Ce dernier, une huile de paraffine (fabriquée par ExxonMobil), a une viscosité et une tension superficielle comparables à celles du TBP, mais son indice est plus élevé par rapport au TPH. Pour la phase continue, c'est de l'eau déminéralisée (de qualité CLHP) qui a été retenue pour simuler la solution aqueuse d'acide nitrique concentrée (4 à 8 M) utilisée dans le procédé de retraitement. Neuf mélanges de TPH-Marcol ont été testés. Leur fraction volumique en Marcol varie de 0 à 12%, soit une plage de variation d'indice de réfraction comprise entre $m=1,4263$ et $1,4325$ (à $T=20^\circ\text{C}$). Les indices de réfraction de ces solutions ont été soigneusement mesurés, sur une plage de températures de $T=15-30^\circ\text{C}$, au réfractomètre d'Abbe (résolution 2.10^{-4} à 532nm). A noter que, dans notre étude, le réfractomètre d'Abbe est considéré comme l'appareil de référence. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-4. Les propriétés essentielles des fluides pur et du mélange contenant le plus de Marcol sont résumées dans le Tableau 2 : masse volumique, viscosité dynamique, tension interfaciale, ...

Tableau 2 : Propriétés des fluides TPH et Marcol utilisés pour générer des gouttes de composition variable, et du mélange contenant le plus de Marcol ($\lambda_0=532\text{nm}$, à 20°C et 1 atm, fluide environnant : eau de type CLHP avec $m_1=1,3354$).

Propriétés	TPH (100%)	TPH (88%) + Marcol (12%)	Marcol (100%)
Masse volumique [g.L^{-1}]	754,4	765,1	845,0
Viscosité dynamique [Pa.s]	$1,10 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-2}$
Tension interfaciale [N.m^{-1}]	0,04	0,04	0,001
Indice de réfraction [-]	1,4263	1,4315	1,4686
Position du premier AEC [deg]*	70,7	73,2	84,2

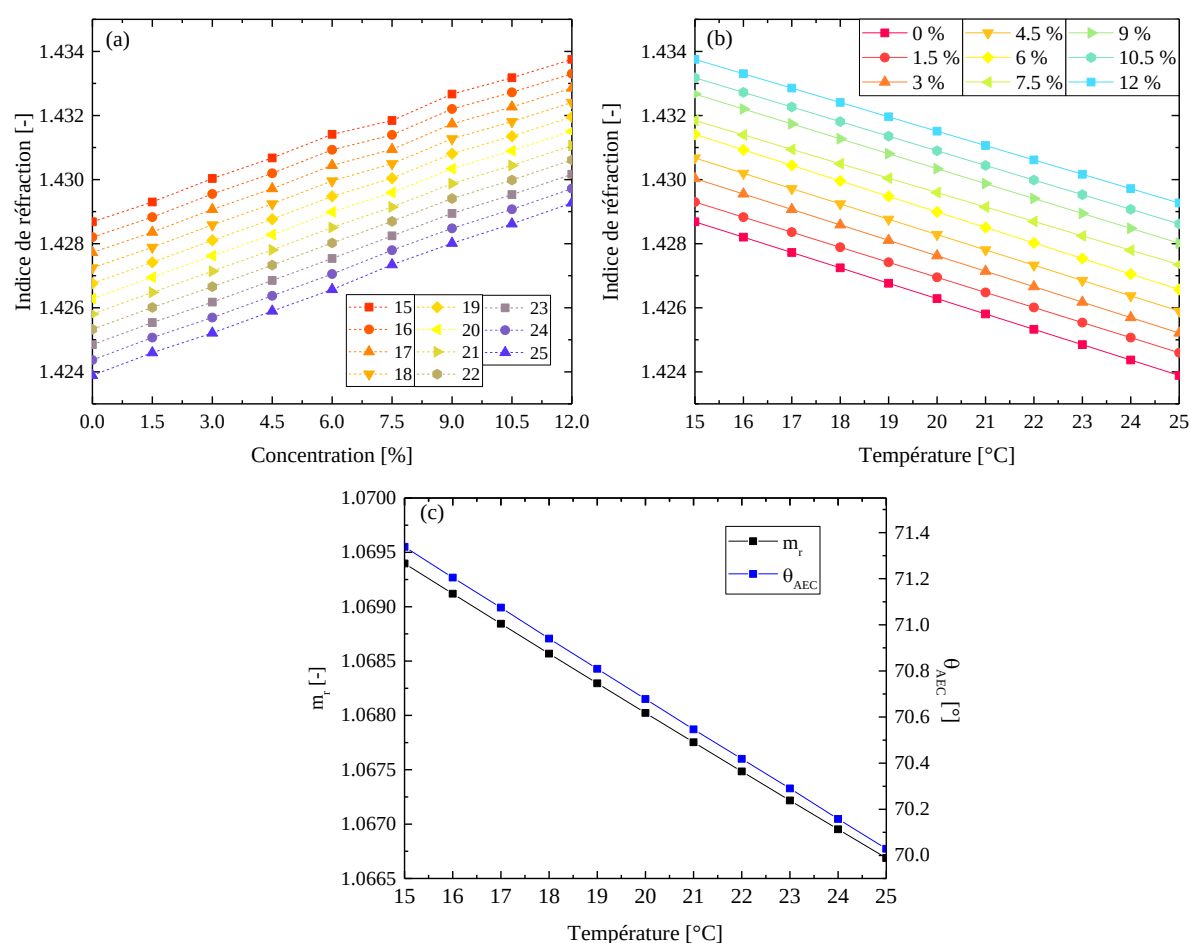


Figure 3-4 : Evolution de l'indice de réfraction (a) en fonction de la concentration pour différentes températures ; (b) en en fonction de la température pour différentes concentrations ; (c) évolution de l'indice relatif et de l'angle d'AEC en fonction de la température, pour une goutte de TPH pur.

Ces propriétés dépendent bien évidemment de la température. Durant nos expériences, l'évolution de la température était suivie au cours du temps à l'aide d'un thermomètre dont la sonde était immergée dans la cuve. L'amplitude maximale des variations constatées pouvait atteindre $2,5^\circ\text{C}$. Cette valeur est à comparer à la variation d'indice avec la température des solutions de TPH-Marcol utilisées : $4,5$ et $4,8.10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Celle de l'eau n'est que de l'ordre de $0,8.10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Ces variations sont systématiquement négligées dans l'étude des systèmes liquide-gaz, du fait de la faible variation de l'indice des gaz avec la température. Ceci n'est

pas possible dans le cas des systèmes liquide-liquide. Pour pallier cette difficulté, toutes nos mesures par DAC sont corrigées de la température mesurée par la sonde immergée dans la cuve, voir Figure 3-4. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons mesuré avec le réfractomètre d'Abbe la variation $m=f(T)$ de tous les mélanges. Une solution alternative aurait été de travailler avec des fluides thermostatés. A noter que les variations $m=f(T)$ permettent également de minimiser l'erreur aléatoire sur la mesure (manuelle) réalisée avec le réfractomètre d'Abbe. La Figure 3-4 (c) représente l'évolution de l'indice relatif et de l'angle d'AEC géométrique en fonction de la température, pour une solution de TPH pur, et montre que dans la gamme étudiée ils varient de $2,6.10^{-3}$ et $1,2$ deg respectivement.

La sphéricité des gouttes formées est un paramètre primordial pour l'observation et l'inversion du phénomène d'AEC. Cette sphéricité dépend bien évidemment des conditions d'écoulement mais aussi des propriétés intrinsèques des fluides. Pour estimer l'influence de ces différents paramètres sur l'état de sphéricité des gouttes, on commence par calculer les nombres adimensionnels de Reynolds (Re) et Eötvös (Eo) des gouttes :

$$Re = \frac{\rho_c U_d D}{\mu_c} \quad (51)$$

$$Eo = \frac{\Delta \rho g D^2}{\sigma} \quad (52)$$

avec l'indice d pour la phase dispersée et l'indice c pour la phase continue, ρ la masse volumique en $kg.m^{-3}$, μ la viscosité dynamique en $Pa.s$, g l'accélération de la pesanteur en $m^2.s^{-1}$, U_d la vitesse ascensionnelle de la goutte en $m.s^{-1}$, D le diamètre de la goutte en m , σ la tension interfaciale en $N.m^{-1}$

Le nombre de Reynolds dépend de la vitesse U_d qui peut être calculée par intégration de l'équation différentielle :

$$\frac{dU_d}{dt} = g \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} - 1 \right) - \frac{\rho_c A_d U_d^2 C_D}{2V_d \rho_d} \quad (53)$$

où $V_d = \pi D_d^3 / 6$ et $A = \pi D^2 / 4$ représentent le volume et l'aire projetée de la goutte, et C_D un coefficient de traînée *ad hoc*. Pour nos conditions hydrodynamiques, on peut utiliser le coefficient de traînée proposé par Kaskas & Brauer [96] :

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0.4 \quad (54)$$

On peut également définir le nombre de Weber :

$$We = \frac{\rho_d D U_d^2}{\sigma} \quad (55)$$

Si une goutte a un nombre de Weber important (supérieur à 12), les effets inertiels seront importants par rapport à la tension de surface, et la goutte ne sera pas stable. Ce n'est pas le cas des gouttes mises en jeu dans ces expériences, voir le Tableau 3. Par intégration de l'Eq. (53) avec l'Eq. (54), on obtient l'équation du mouvement de la goutte et notamment sa vitesse ascensionnelle terminale. On peut également obtenir cette vitesse terminale de manière expérimentale, en augmentant la cadence de prise de vue du système ombroscopique, voir le ta-

bleau suivant. Dans celui-ci sont listées les vitesses ascensionnelles mesurées de gouttes de TPH pur et d'un mélange TPH-Marcol (88%-12%). En plaçant ces données dans le diagramme de Clift, Grace et Weber [97], on constate que nos conditions expérimentales coïncident avec la zone où les gouttes sont essentiellement sphériques, voir la Figure 3-5. Ceci est confirmé par la technique d'imagerie ombroscopique (voir le Chapitre 4).

Tableau 3 : Nombres adimensionnels calculés pour des gouttes de 700 à 1500 μ m de diamètre.

Nombre adimensionnel [-]	TPH (100%)	TPH (88%) + Marcol (12%)
Reynolds	$1,8.10^1$ - $9,0.10^1$	$1,2.10^1$ - $6,9.10^1$
Eötvös	$2,9.10^{-2}$ - $1,3.10^{-1}$	$2,8.10^{-2}$ - $1,3.10^{-1}$
Weber	$1,1.10^{-2}$ - $1,2.10^{-1}$	$4,6.10^{-3}$ - $7,3.10^{-2}$

Tableau 4 : Vitesse ascensionnelle des gouttes et déplacement correspondant en pixel (c.-à-d. le flou de bougé des images pour le temps d'exposition retenu).

Fluide	Diamètres [μ m]	200	700	1200	1700
TPH-Marcol (100% / 0%)	Vitesse [cm/s]	0,42	2,9	5,4	7,4
	Bougé : Ombroscopie [pix]	0,05	0,3	0,6	0,9
	Bougé : DAC [pix]	0,06	0,4	0,7	1,0
TPH-Marcol (88% / 12%)	Vitesse [cm/s]	0,40	2,8	5,2	7,2
	Bougé : Ombroscopie [pix]	0,05	0,30	0,6	0,8
	Bougé : DAC [pix]	0,05	0,4	0,7	1,0

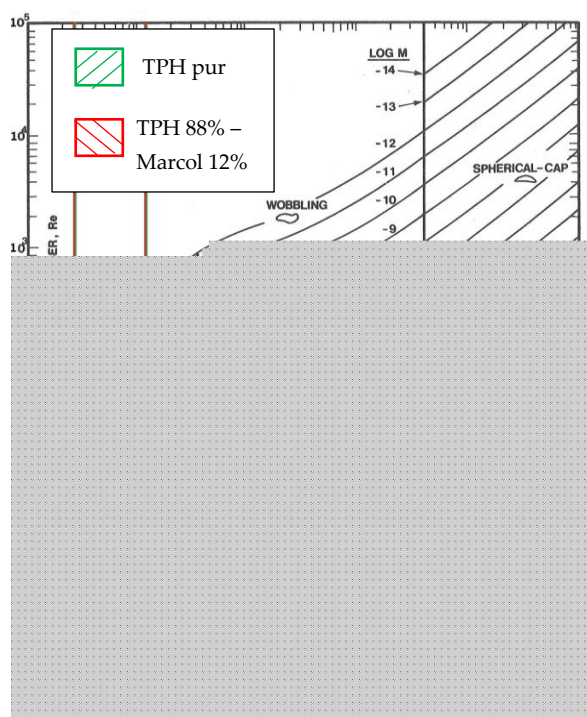


Figure 3-5 : Diagramme de stabilité de Clift, Grace et Weber issu de [97] et modifié pour mettre en évidence les fluides utilisés.

nu. Ce système de référence est fréquemment utilisé dans les études de génie chimique pour

Tableau 5 : Propriétés des fluides Toluène et Acétone utilisés pour générer les gouttes extractantes

Propriétés	Toluène (100%)	Toluène (99%) + Acétone (1%)	Acétone (100%)
Masse volumique [g.L ⁻¹]	865,0	863,2	789,9
Viscosité dynamique [Pa.s]	6,0110 ⁴	5,9610 ⁴	3,8110 ⁴
Tension superficielle [N.m ⁻¹]	23,710 ³	24,010 ³	28,510 ³
Indice de réfraction [-]	1,5019	1,5004	1,3614
Position du premier AEC [deg]*	93,02	92,65	38,77

3.2 > • - ° • ‡ † ï < • f %₀₀ ‡ ” < ‡ ’ f ” ‘ • „ ” ‘ • ... ‘ ’ < ‡ ‘ ’ - < “ — ‡

3.2.1 Dispositif optique

Afin de valider les mesures de diamètres réalisées par DAC, une image directe avec rétroéclairage (abusivement appelé « ombroscopie ») a été mise en place. Techniquement, voir les Figure 3-6 et Figure 3-7, notre système est composé :

- x Une source de lumière blanche collimatée de la société Opto-Engineering (référence 10008) à 2,5W de puissance.
- x Une caméra rapide, modèle Photron fastcam mini UX, CMOS haute résolution (1,3MPix de 10µm de côté, 12 bits, 2000 images/seconde à pleine résolution).
- x Un objectif télécentrique de grandissement 1; un filtre Notch. Ce filtre coupe bande bloque le signal de diffusion et les réflexions parasites (centrés sur 532nm) issus de la voie AEC.

[illegible]



Figure 3-6 : Schéma du dispositif de visualisation et la granulométrie des trains et nuages de gouttes, des gouttes sessiles.

Figure 3-7 : Photographies des quatre éléments- en haut, source blanche avec optique télécentrique ; en bas, caméra CMOS avec objectif et filtre Notch.

3.2.2 Système de synchronisation

Les systèmes de visualisation et de mesure sont déclenchés de manière synchrone par un troisième système, voir la Figure 3-8. Ce dernier, qui détecte chaque goutte qui passe au centre du volume optique de mesure commun, se compose de trois éléments.

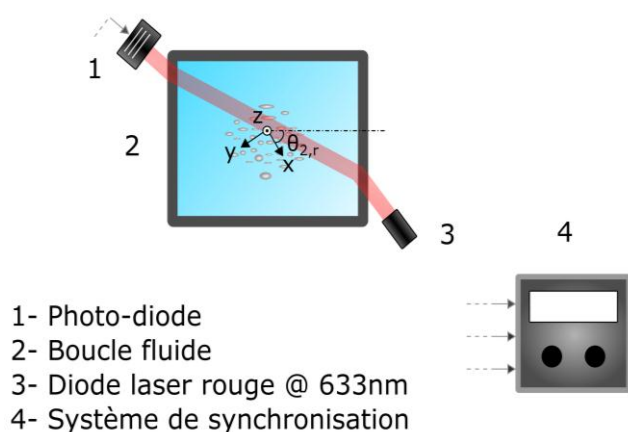


Figure 3-8 : Schéma du dispositif de synchronisation (basé sur la détection des gouttes qui traversent le volume de mesure).

Figure 3-9 : Photographies des éléments du système de synchronisation composé (a) de la source lumineuse blanche avec optique télécentrique ; (b) de la caméra CMOS avec objectif et filtre Notch.

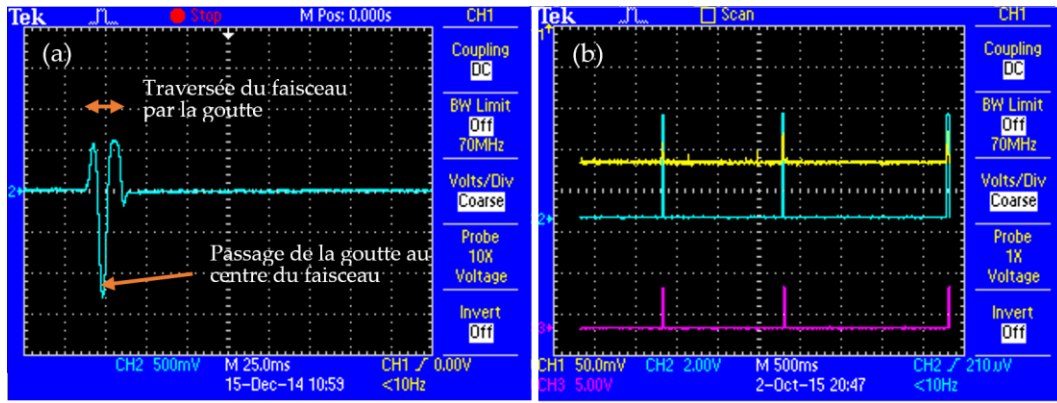


Figure 3-10 : (a) Exemple de signal généré par la photodiode lors du passage d'une goutte de $1000\mu\text{m}$; (b) Signaux de synchronisation correspondants : signal TTL généré grâce à la photodiode (en jaune), signaux externes générés en réponse par les deux caméras (en bleu : AEC, en rose : ombroscopie).

D'une part, une diode laser rouge Thorlabs émettant à 633nm (modèle HL63163DG) équipée d'une optique de collimation-focalisation et d'autre part, d'une photodiode UDT Instruments (modèle S2575).

La Figure 3-8 et la Figure 3-20 montrent le positionnement de ce dispositif tandis que la Figure 3-9 présente des photographies de ces deux composants optiques. Le faisceau de la diode laser est focalisé de façon à ce qu'une goutte qui passe dans le volume de mesure attendu atténue fortement la transmission de ce faisceau (de $5,6\text{mm}$ de diamètre). La troisième partie de ce système est une électronique capable de détecter les variations brusques du signal de tension de la diode, voir la Figure 3-10. Cette dernière produit pour chaque événement détecté un signal TTL à même de déclencher la caméra de DAC et la caméra ombroscopie.

3.2.3 Analyse des images : détection, validation et calibration

Dans ce qui suit, nous détaillons les principales méthodes qui ont été mises au point durant cette thèse pour analyser les images ombroscopiques. Commençons par préciser deux points techniques. Premièrement, le temps d'exposition de la caméra CCD de la voie ombroscopie est suffisamment faible ($80\mu\text{s}$) pour que, avec l'optique de grandissement utilisée et notre gamme de vitesse des gouttes, le bougé des images soit négligeable (voir à ce propos le Tableau 4). Deuxièmement, avant chaque analyse, une image de référence est enregistrée (injection de gouttes arrêtée). Cette image, du bruit de fond optique et électronique, est ensuite soustraite des images de mesure, voir la Figure 3-11 (a).

Lors du prétraitement des images, les images aux contours flous (gouttes en dehors du volume de mesure) sont rejetées. Pour ce faire, nous avons utilisé trois types de traitements et critères selon la nature des expériences : trains de gouttes quasi monodisperses, nuages de gouttes polydisperses et gouttes sessiles. Dans le cas des trains de gouttes, les critères de rejet étaient essentiellement : un spot d'Arago-Poisson invisible ou trop excentré (Figure 3-11 b) et un diamètre qui diffère trop en fonction du niveau de seuillage de la fonction de contraste de l'image de la goutte, voir la Figure 3-11 (c) et le § 3.2.3.1. Dans le cas des nuages de gouttes,

où de nombreuses images de gouttes se superposent et sont en grand défaut de mise au point, les choses sont plus complexes pour appliquer la méthode précédente. Pour pallier ce problème, nous avons opté pour une analyse basée sur la Transformée de Hough (voir la Figure 3-13 et le § 3.2.3.2) et une calibration expérimentale des dimensions du volume de mesure. Pour les gouttes sessiles, non sphériques, le traitement est totalement différent, voir la Figure 3-16 et le § 3.2.3.3.

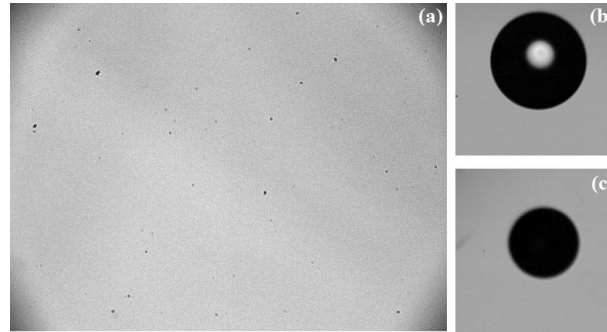


Figure 3-11 : (a) Exemple d'image de bruit de fond et (b-c) d'images rejetées.

3.2.3.1 Trains de gouttes quasi-mono disperses : analyses avec seuillage de la fonction de contraste

Cette analyse se base sur les concepts dérivés du modèle de formation d'une image incohérente avec la méthode dite de la « réponse impulsionnelle » (que nous appellerons modèle PSF pour *Point Spread Function*). Dans cette approche, l'image de la goutte est simplement la résultante du produit de convolution de la fonction de transmission de la goutte et de la réponse impulsionnelle de l'objectif de la caméra [36]. La fonction de transfert de la particule peut être simplement un disque opaque ou mieux, un disque avec un certain taux de transmission [5]. Le modèle PSF est bien moins précis que les approches électromagnétiques rigoureuses [100-102] basées sur la TLM (pour ce qui concerne la diffusion par la particule) et les intégrales de Huygens-Kirchhoff (pour la propagation au sein du système optique). Le modèle PSF ne rend pas compte, par exemple, d'un phénomène purement ondulatoire comme le spot d'Arago-Poisson. Il donne cependant des résultats assez convaincants [3, 103, 104] pour peu que les gouttes soient relativement grandes devant la longueur d'onde, de fort contraste et que l'éclairage soit parfaitement incohérent. En pratique, notre programme d'analyse repose tout d'abord sur la détection des images de gouttes par la localisation du spot d'Arago-Poisson et/ou le centroïde de l'image. Le fond de l'image est ensuite soustrait pour compenser le décalage des niveaux de gris de la caméra (« offset » lié au bruit de fond optique et électronique). Les profils d'intensité horizontaux et verticaux sont ensuite extraits et normalisés pour obtenir au bord de l'image la grandeur unité correspondant à un faisceau d'éclairage non perturbé. On obtient ainsi une fonction de contraste dans le plan image. Conformément aux prédictions du modèle PSF et dans le cas d'images de fort contraste, l'estimation du diamètre est obtenue pour un seuillage à 0,61 de la fonction de contraste. Une interpolation subpixel est réalisée pour améliorer la précision sur la mesure du diamètre de l'image et donc (connaissant le grandissement optique) de la goutte, voir la Figure 3-12.

Comme décrit précédemment, la mesure est validée après comparaison et accord sur le diamètre obtenu pour un seuillage différent.

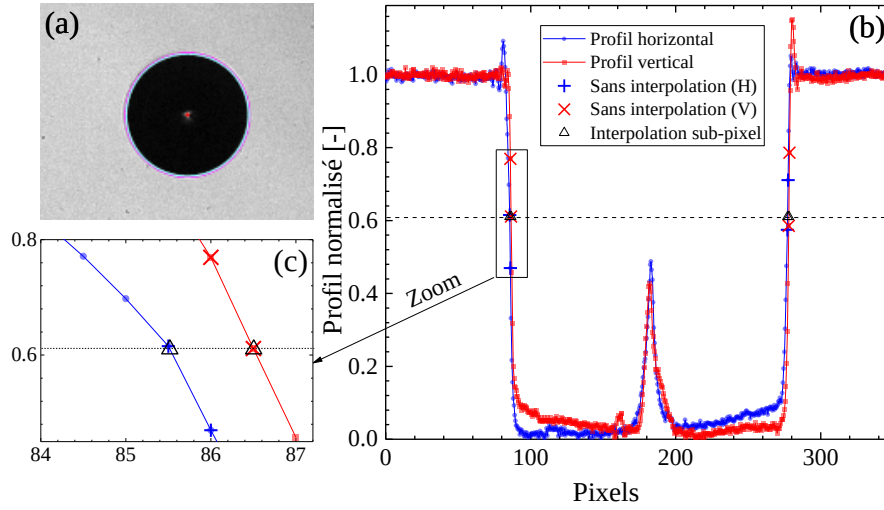


Figure 3-12 : (a) Goutte détectée : les cercles de couleur indiquent les diamètres horizontal (rose) et vertical (bleu) ; (b) Profils de la goutte : les diamètres horizontal et vertical sont respectivement de 1189,6 et 1190,2 μm ; (c) Zoom de la fonction de contraste dans une des zones d'interpolation subpixel.

3.2.3.2 Nuages polydisperses : transformée de Hough et calibration du volume de mesure

3.2.3.2.1 Détection et validation par transformée de Hough

De manière très synthétique, la transformée de Hough (Paul) [105], généralisée par Richard Duda et Peter Hart [106], permet la détection de droites, de cercles ou d'ellipses, voire d'objets plus complexes. Un de ses intérêts majeurs est sa robustesse vis-à-vis des discontinuités et des éléments manquants d'une structure, ce qui en fait une méthode très performante pour la détection d'images relativement denses et bruitées. Le principe général de cette transformée est d'établir une projection entre l'espace de l'image et un espace de paramètres représentatifs de la forme recherchée. Pour les cercles, elle exploite l'équation paramétrique $(x-a)^2 + (y-b)^2 = r^2$ projetant chaque point de l'espace image (x,y) dans un espace à trois dimensions (a, b, r) . Préalablement, l'image est simplifiée par détection de contours *via* un filtre classique (Sobel, Prewitt, Canny,...), qui permet d'obtenir une image binaire contenant les principaux contours, voir la Figure 3-13. En pratique, un accumulateur $A(a; b; r)$, est initialisé, puis accumule les votes pour chaque image (cercle) possible des points du contour. Pour un point quelconque du contour (x,y) , tous les points de l'accumulateur qui satisfont l'équation du cercle $(x-a)^2 + (y-b)^2 = r^2$ sont incrémentés. Dans cet accumulateur, les cercles autour d'un point du contour forment un cône, les maxima locaux indiquant les cercles recherchés se trouvent à l'intersection de ces cônes. Si la transformation de Hough classique nécessite un accumulateur 3D, la plupart des algorithmes actuels simplifient le problème en exploitant des accumulateurs 2D pour tous les rayons. Même si cette dernière approche nécessite une étape supplémentaire d'estimation du rayon, le temps de calcul global est généralement plus faible, surtout pour des plages étendues de rayons. La Figure 3-13 montre un exemple de résultat obtenu avec la transformée de Hough implémentée sous Ma-

tlab®. L'image traitée ici est une image expérimentale obtenue avec le dispositif d'ombroscopie, sans aucune normalisation ou filtrage préalables. Pour plus détails, le lecteur pourra se reporter aux références [105] et [106].

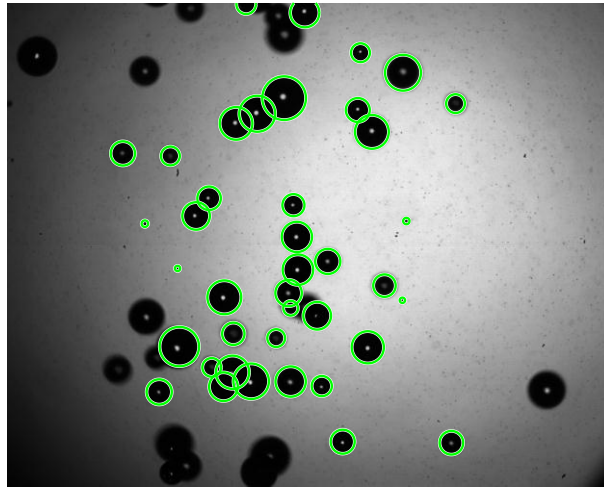


Figure 3-13 : Transformée de Hough sur un nuage de gouttes. Les gouttes non entourées de vert sont considérées comme floues et seront rejetées.

3.2.3.2.2 Calibration des dimensions du volume de mesure avec des fils

Un des points-clefs de l'exploitation des mesures ombroscopiques est la détermination du facteur de grandissement global du système en $[\mu\text{m}/\text{pixel}]$ et les dimensions de son volume de mesure. L'utilisation d'un objectif télécentrique minimise les variations avec la profondeur de champ du grandissement de l'optique. Ce dernier est donc considéré comme constant dans la plupart des études. Dans ce cas, il est simplement obtenu à l'aide d'une mire placée au centre attendu du volume de mesure. C'est cette hypothèse et cette procédure que nous avons retenues pour les expériences sur les trains de gouttes. Concernant les dimensions du volume de mesure elles sont, selon la littérature [104, 107, 108] et le modèle PSF, clairement dépendantes de la taille des particules observées mais aussi de leur position par rapport au centre du volume de mesure. Dans le cas de nuages polydisperses et spatialement étendus, il faut prendre en compte cet effet sur les distributions granulométriques. Les distributions brutes doivent être « corrigées » des dimensions du volume de mesure.

Pour quantifier expérimentalement cette correction, nous avons analysé les images de fils de différents diamètres (respectivement 0,08, 0,16, 0,20, 0,35 et 0,45mm). Ces fils en fluorocarbène ont un indice de réfraction (1,39-1,42) proche de celui du TPH (1,4263 à 20°C). Pour réaliser la calibration, les fils sont simplement déplacés dans le volume de mesure au moyen de deux platines micrométriques croisées. A chaque position du fil correspond une image et donc un point de calibration. Pour se mettre dans les mêmes conditions de traitement que pour les gouttes, les images de ces fils sont « sphérisées ». Dans ce but, le bruit de fond est soustrait puis une bande horizontale de dix pixels est extraite, moyennée, normalisée et une rotation est opérée. On passe ainsi de l'image (a) à (b), voir la Figure 3-14.

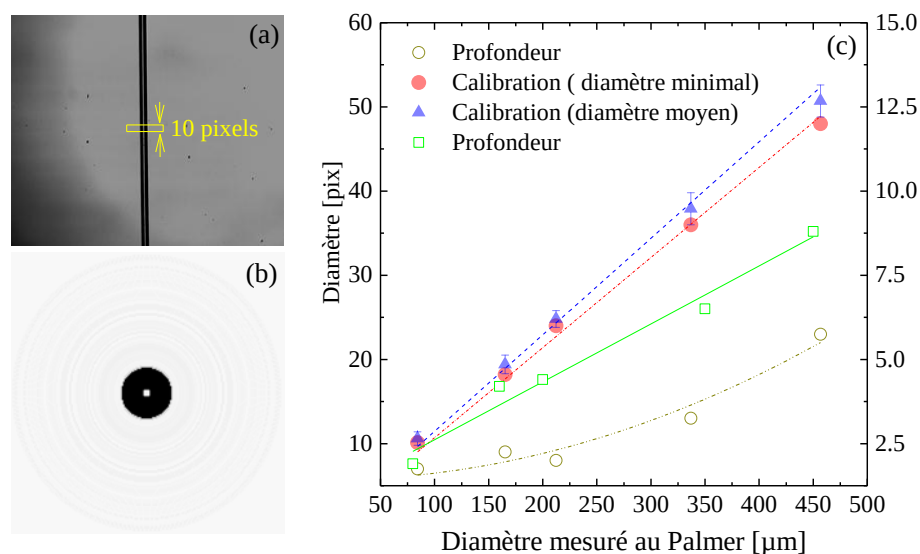


Figure 3-14 : Procédure de calibration basée sur l'analyse des images de fils : (a) Image brute du fil de 0,35mm de diamètre situé au centre de la colonne ; (b) Image filtrée, normée et sphérisée de ce fil ; (c) Courbes de calibration finales en fonction du diamètre attendu des fils : diamètre en pixel des gouttes et longueur axiale du volume de mesure (ou profondeur).

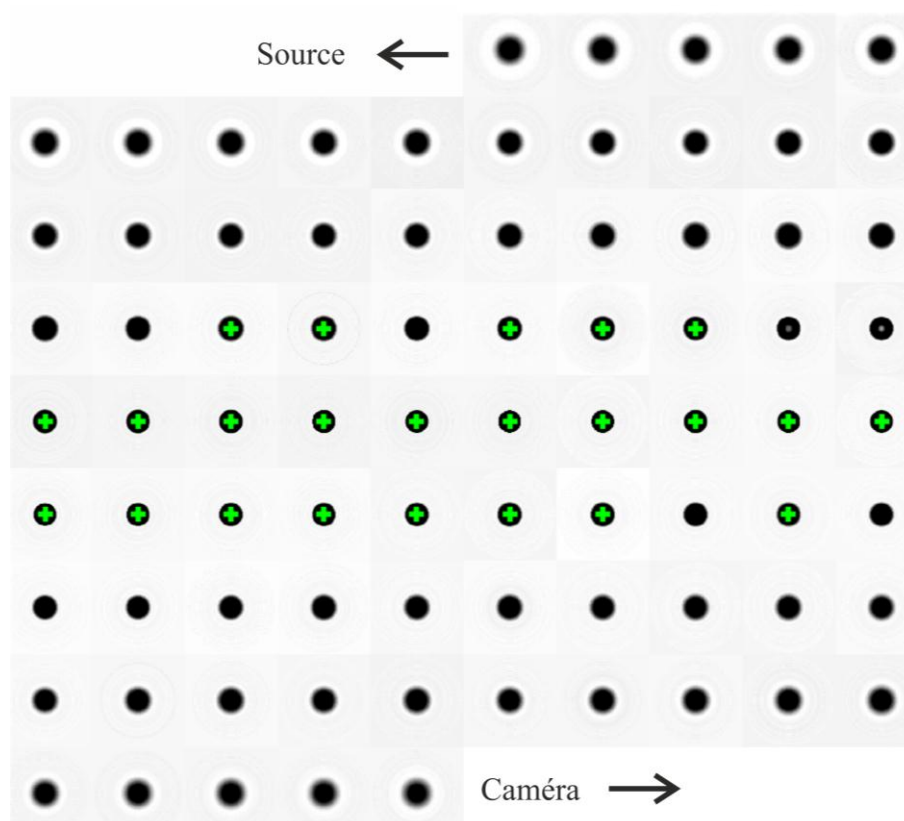


Figure 3-15 : Evolution de l'image ombroscopique (normée et sphérisée) d'un fil de 0,45mm de diamètre en fonction de sa position sur l'axe optique (les croix vertes indiquent les mesures validées par le traitement automatisé). Distance entre deux cas consécutifs : 0,25mm.

La Figure 3-15 montre le résultat du traitement des 85 images obtenues lorsque le fil de 450μm est déplacé par pas de 250μm sur l'axe optique. La distance couverte est de l'ordre de $\pm 10,63$ mm par rapport au centre attendu du volume de mesure. On constate que, bien évi-

demment, le rayon du disque image semble d'autant plus grand que le fil est loin (en défaut de mise au point) par rapport au centre du volume de mesure. Au centre de ce dernier, le diamètre du disque « opaque » semble relativement constant. Les $n=23$ croix vertes marquent les images qui ont été validées par la procédure automatique de traitement des images. Pour ce fil, la longueur axiale du volume de mesure selon nos critères de détection est donc ici de $\#(n-1)*0,25=5,5\text{mm}$. Les dimensions transverses du volume de mesure sont simplement déduites de celles de l'image elle-même.

La Figure 3-14 (c) synthétise les résultats obtenus avec les différents fils. Pour la plage des distances testées, la mesure de leur diamètre varie (cf. écart-type) de moins de 2%. Ceci, avec un facteur de calibration égale à $D[\text{pix}]=0,1070D[\mu\text{m}]$ ou $D[\text{pix}]=0,1146D[\mu\text{m}]$ suivant que l'on prenne pour son calcul le diamètre obtenu pour l'image la mieux contrastée (en rouge) ou le diamètre moyen mesuré pour tous les cas validés (en bleu). Une troisième méthode de calibration est proposée, elle se base sur le calcul du gradient de l'image ainsi que de la fonction de focalisation (niveau de gris moyen dans l'image du gradient) [109]. La variation de la longueur axiale du volume de mesure atteint en revanche plus de 300%. A noter que, dans la littérature et à notre connaissance, ce dernier effet est toujours négligé.

3.2.3.3 Gouttes sessiles : extraction de différentes métriques

La forme des images des gouttes sessiles peut s'éloigner notablement de celle d'un disque circulaire. Elles sont de ce fait traitées différemment. Pour évaluer leur écart à la sphéricité, le traitement est composé de plusieurs étapes : soustraction d'une image du fond (image de l'aiguille en l'absence de goutte), application d'un filtrage médian (suppression du bruit haute fréquence de l'image), binarisation et extraction des métriques suivantes : barycentre, surface A , périmètre p , paramètres de l'ellipse qui s'ajuste au mieux à la zone (c'est-à-dire grand axe G_a , petit axe P_a et angle orientation (O , en degrés). A partir de ces dernières, différents descripteurs sont calculés, tels que :

- La circularité $F_c = 4\pi A / p^2$, qui vaut 1 pour un disque parfait et 0 pour une ligne.
- L'écart en pourcent entre le grand axe et le petit axe de l'ellipse ajustée, $e = 100(G_a / P_a - 1)$.
- Une fonction distance qui mesure l'écart en valeur absolue entre le barycentre et chaque point du contour. A partir de cette fonction distance on calcule :
 - a. Sa moyenne (D_{moy}), pour un disque circulaire cette distance doit rester constante tout au long du contour, pour une ellipse elle varie de façon périodique entre deux minima et deux maxima. Cette moyenne est aussi une évaluation du rayon moyen de la goutte.
 - b. L'étendue (E_{dist}) autour de cette moyenne, qui permet d'évaluer en première approximation le caractère elliptique de la goutte. Ce descripteur est calculé en moyennant l'écart en valeur absolue entre le maximum de la fonction distance et sa moyenne et l'écart absolu entre le minimum de la fonction distance et sa moyenne. Plus il s'éloigne de 0, plus la goutte est elliptique.

- Un indicateur de symétrie (I_s), défini comme la somme des différences entre les deux profils de la goutte par rapport à son axe de symétrie (ici l'axe vertical qui passe par le centre de gravité), normalisé par le nombre de pixels considérés. Plus cet indicateur est élevé, plus la goutte est dissymétrique. Il est nul pour une sphère.

La Figure 3-16 illustre quelques-unes de ces quantités dans le cas d'une goutte de 910 μm , 2300 μm et 3900 μm . On remarque que les ellipticités semblent légèrement surestimées. Nous reviendrons sur ces résultats dans le Chapitre 5.

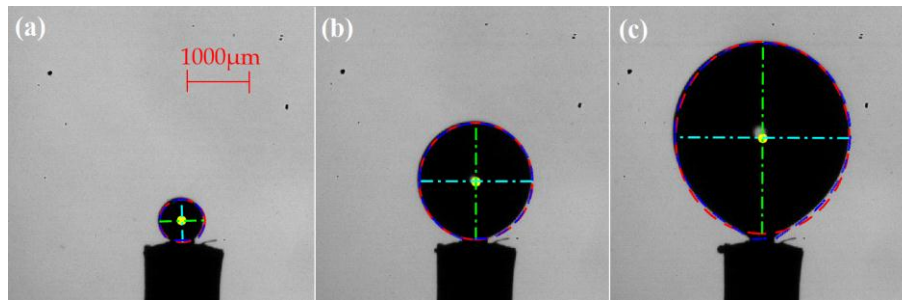


Figure 3-16 : Analyse de gouttes sessiles dont le diamètre horizontal et l'ellipticité estimés sont respectivement de (a) 910 μm et 6,8%, (b) 2300 μm et 3,3%, (c) 3900 μm et 10,5%.

3.3 Diffractomètre à l'angle d'arc-en-ciel : système expérimental

Après avoir détaillé les caractéristiques de la boucle fluide et du système d'imagerie ombroscopique, nous décrivons ici celles du système DAC développé au cours de cette thèse. Il est composé essentiellement de deux parties optiques : la partie émission et la partie réception, qui sont disposées en ligne puis à 90 deg de la cuve d'analyse, voir la Figure 3-17.

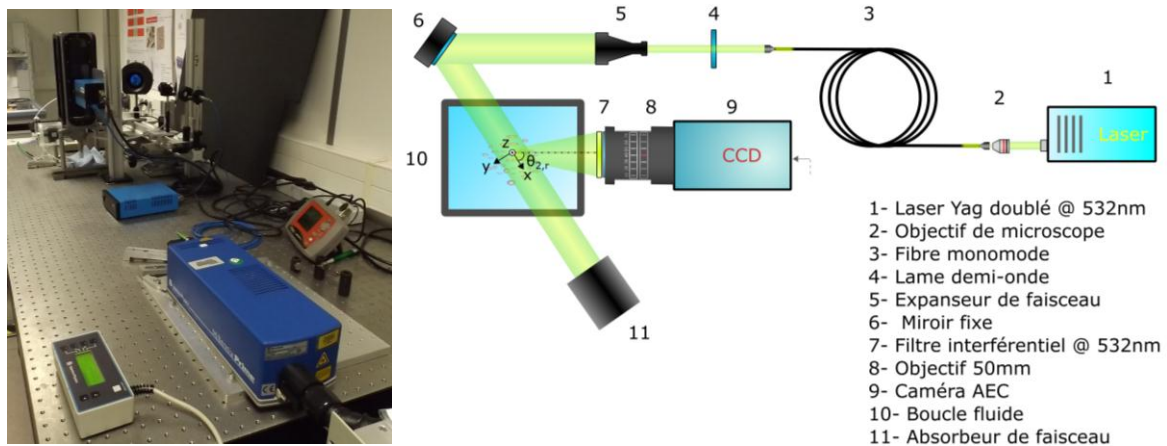


Figure 3-17 : Photographie et schéma du dispositif expérimental de DAC pour l'analyse des trains et nuages de gouttes de TPH-Marcol dans l'eau.

3.3.1 Formation du volume optique de mesure

La partie émettrice du système de diffractométrie est composée d'un laser Nd:YAG de chez Spectra-Physics (modèle Millennia Prime) : doublé en fréquence (532nm), continu, monomode (cohérence spectrale <5MHz) et puissant (5W), voir la Figure 3-18. Le faisceau est injecté dans une fibre optique Thorlabs monomode à maintien de polarisation (ouverture numérique 0,12) à l'aide d'un objectif de microscope Olympus inversé (avec mise au point à

l'infini, grandissement $\times 4$ et ouverture numérique 0,10). La fibre optique permet de transporter et d'épurer le faisceau. Un collimateur, en sortie de fibre, fixe le diamètre de sortie du faisceau à 1,5mm. Ce diamètre est agrandi à l'aide d'un agrandisseur de faisceau ($\times 10$). La polarisation (parallèle) du faisceau est ensuite ajustée avec une lame demi-onde. Le col du faisceau est placé au centre du volume de mesure. Avec un diamètre de faisceau de $2\omega_0 \approx 15,5\text{mm}$, on a donc $2\omega_0/D_{\text{max}} > 9$. Ce ratio permet de minimiser les effets liés aux trajectoires des gouttes dans le volume de mesure et au profil gaussien de l'intensité du faisceau [110]. Enfin, un miroir plan (ou une lame séparatrice), non nécessaire à la DAC, permet de limiter l'encombrement du montage en redirigeant le faisceau vers la cuve. Pour la mesure des trains ou nuages de gouttes (couple eau-TPH/Marcol), le faisceau rentre sous un angle de $\#20$ deg par rapport à la normale au hublot optique de la cuve. Cet angle est de $\#0$ deg pour les études sur les gouttes sessiles (cf. Figure 3-20 (a) et (b)).

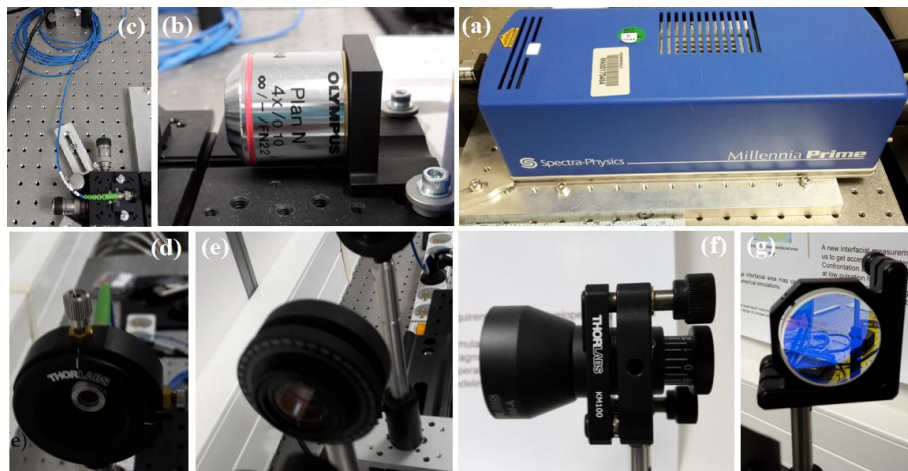


Figure 3-18 : Photographies des éléments de l'optique d'émission du système DAC : (a) laser, (b) objectif de microscope, (c) fibre optique et coupleur, (d) collimateur, (e) lame demi-onde, (f) agrandisseur de faisceau et (g) miroir ou lame séparatrice.

3.3.2 Optique de détection

La partie détection du diffractomètre est composée, dans l'ordre, d'un filtre interférentiel Newport, d'un objectif photographique Zeiss de grande ouverture numérique (de distance focale 50mm et d'ouverture maximale 1,4) mis au point à l'infini et d'une caméra CCD refroidie et de haute résolution (4MPix, 12 bits, pixels de $7,4\mu\text{m}^2$). Le montage est en configuration de Fourier. Le filtre interférentiel, placé devant l'objectif, est un filtre passe-bande de longueur d'onde centrale 532,7nm et de largeur de bande 9,0nm. Il permet, à l'inverse du filtre Notch, de ne sélectionner que les signaux dont la longueur d'onde est très proche de 532nm. A pleine résolution, la caméra peut enregistrer 14,7 images/seconde avec une mémoire interne maximale de 4Go (soit 150 images en pleine résolution). De fait, pour la plupart de nos mesures, la cadence d'acquisition était plutôt de l'ordre de 2Hz. Grâce au refroidissement, cette caméra génère un bruit de mesure très faible (6 électrons RMS à 10MHz). A noter qu'un absorbeur de faisceau est disposé sur le banc optique pour bloquer le faisceau direct (pour des raisons de sécurité et de réduction du bruit de fond optique).

Dispositif expérimental et traitement des signaux

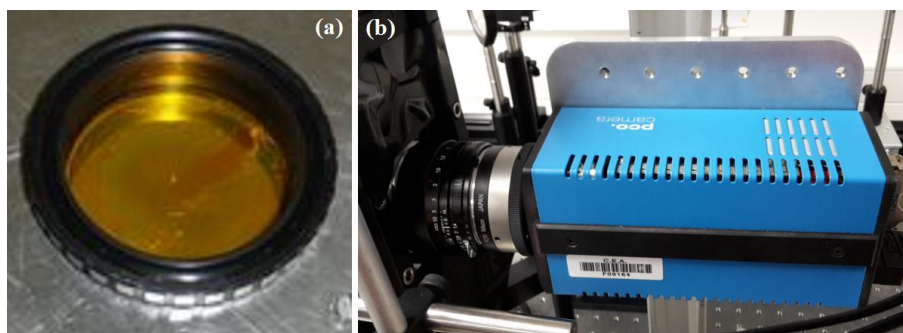


Figure 3-19 : Photographie des éléments de l'optique de détection du montage de DAC : (a) filtre interférentiel et (b) caméra CCD munie de son objectif réglé à l'infini.

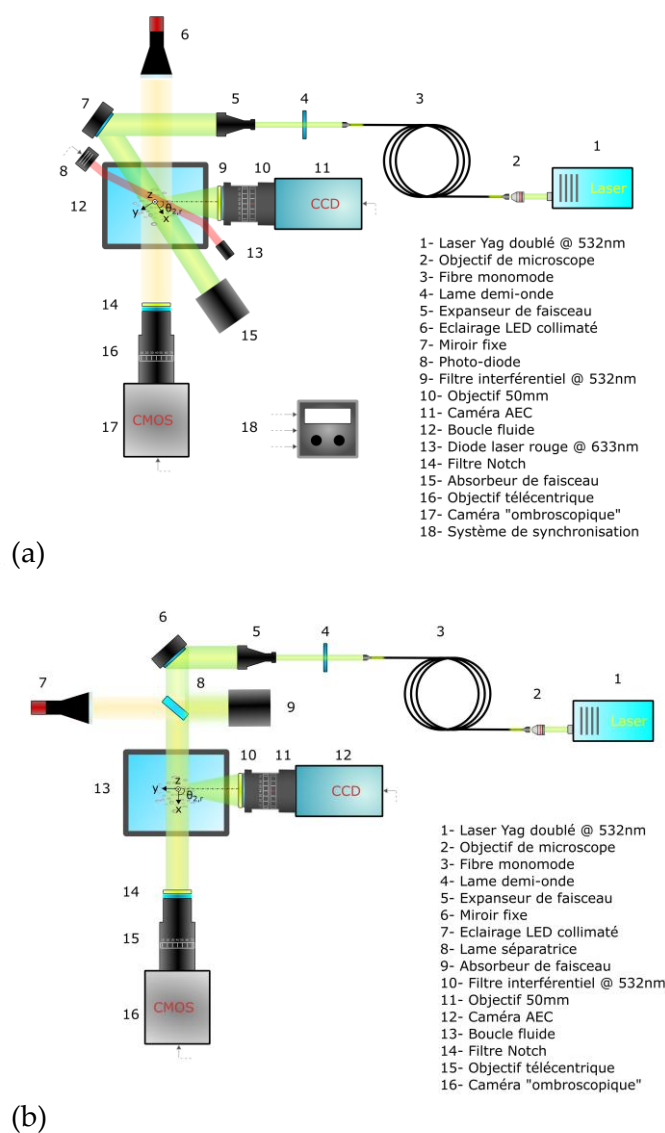


Figure 3-20 : Schéma du montage complet pour la mesure (a) des trains et nuages de gouttes ; (b) des gouttes sessiles.

3.3.3 Procédure de calibration

Comme pour la mesure par imagerie directe, la calibration est une étape fondamentale, préliminaire à toute mesure. La DAC étant basée sur une mesure angulaire absolue, cette calibration en [deg/pixel] vise à établir la relation entre les pixels de la caméra et la position angulaire des diagrammes de diffusion enregistrés à l'infini.

Il existe différentes méthodes pour aligner et calibrer un système optique en configuration de Fourier. Nous détaillons ici celle employée durant cette thèse. La première étape consiste à aligner tous les composants de la partie émettrice du système avec une procédure classique d'auto collimation sur une distance de près de quatre mètres. La deuxième étape vise à ajuster la polarisation du faisceau avec la lame demi-onde et un polariseur linéaire. La troisième étape consiste à placer l'axe de l'optique de collection (caméra CCD) perpendiculairement au hublot d'observation de façon à ce que le grandissement par réfraction (aux interfaces eau-verre et verre-air) et les aberrations associées soient aussi symétriques que possible (pour des raisons essentiellement esthétiques car ces effets sont pris en compte par la calibration). Quatrièmement, le système est calibré angulairement, voir la Figure 3-21, la Figure 3-22 et la Figure 3-23. A cet effet, nous utilisons un goniomètre Newport (série SR50 : plateau compact de haute précision) sur lequel est fixé au bout d'une tige un miroir Newport (modèle 10Q20HE.2). La surface réfléchissante du miroir est tangente à l'axe de rotation du goniomètre. Le tout est fixé et centré sur le haut de la cuve d'analyse, mais seul le miroir est immergé dans l'eau. Après une série d'alignements par auto collimation et incidence rasante, le système goniométrique est prêt pour la calibration. Cette dernière est obtenue en balayant la surface de l'objectif de la caméra avec le faisceau direct du laser (après une très forte atténuation de sa puissance : *via* sa régulation et le couplage de la fibre). La température au sein de la cuve est relevée pour chaque calibration.



Figure 3-21 : Photographie du goniomètre et du miroir, éléments-clefs de la calibration.

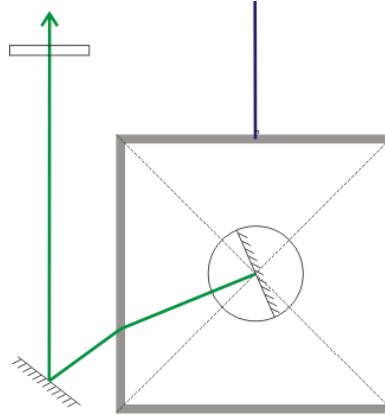


Figure 3-22 : Quatrième étape de la calibration (procédure d'auto collimation). La position du goniomètre α vaut ici α_0

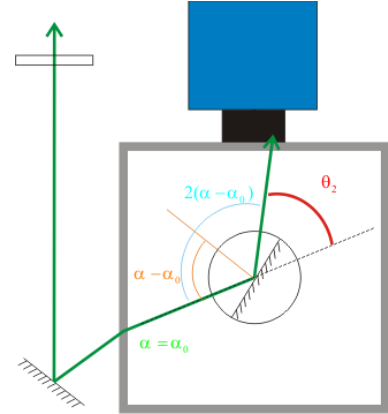


Figure 3-23 : Cinquième étape de la calibration : la position du spot vu par la caméra se déduit de la manière suivante : $\theta_2 = 180^\circ - 2(\alpha - \alpha_0)$.

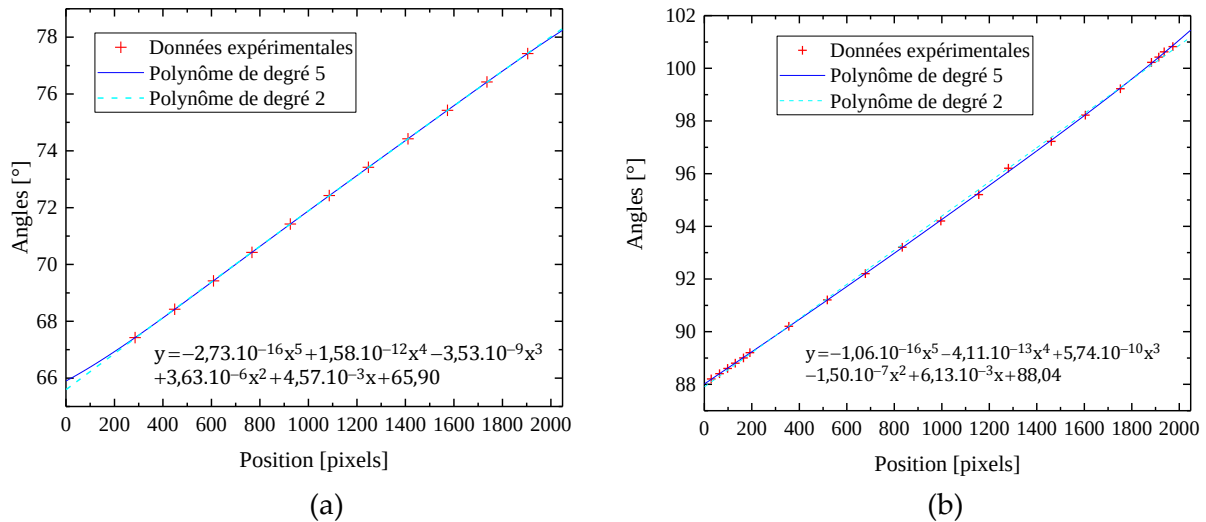


Figure 3-24 : Courbe de calibration obtenue pour le couple (a) TPH-Marcol/Eau ; (b) Toluène-Acétone/Eau.

La Figure 3-24 montre deux courbes de calibration types obtenues pour les expériences sur (a) trains et nuages de gouttes (couple de fluides : TPH-Marcol/Eau) et (b) gouttes sessiles (couple de fluides : Toluène-Acétone/Eau). De fait, la courbe de calibration est toujours quasi-linéaire sur une large plage centrale (positions entre 200 à 1800 pixels). Dans cette zone et pour les deux couples de fluides, le facteur de conversion est de l'ordre de 6.10^{-3} deg/pixel. L'erreur systématique liée à la référence et au goniomètre est estimée inférieure à 0,05 deg. Pour fixer les ordres de grandeur, cette erreur systématique maximale correspond pour le premier couple de fluides à une erreur systématique maximale de 0,3% sur la concentration en Marcol des gouttes en contenant 0 à 12%. Pour le deuxième couple de fluides, elle correspond à une erreur systématique maximale de 1,3% en masse d'acétone, voir Figure 3-24.

Une interface graphique a été développée, sous Matlab®, afin de visualiser et sauvegarder les résultats d'inversion de gouttes uniques, voir la Figure 3-25. Cette interface comporte trois onglets : chargement des bases théoriques et choix des paramètres pour les inversions, chargement des données, affichage des images (ombroscopie et DAC) et traitement avec la méthode analytique sur trois franges (voir plus loin) et la méthode des moindres carrés sur diagrammes complets (idem), visualisation des résultats sous forme de tableaux ou de graphiques (diamètres d'une part et indices d'autre part). Il est possible d'enregistrer les résultats obtenus dans un classeur Excel.

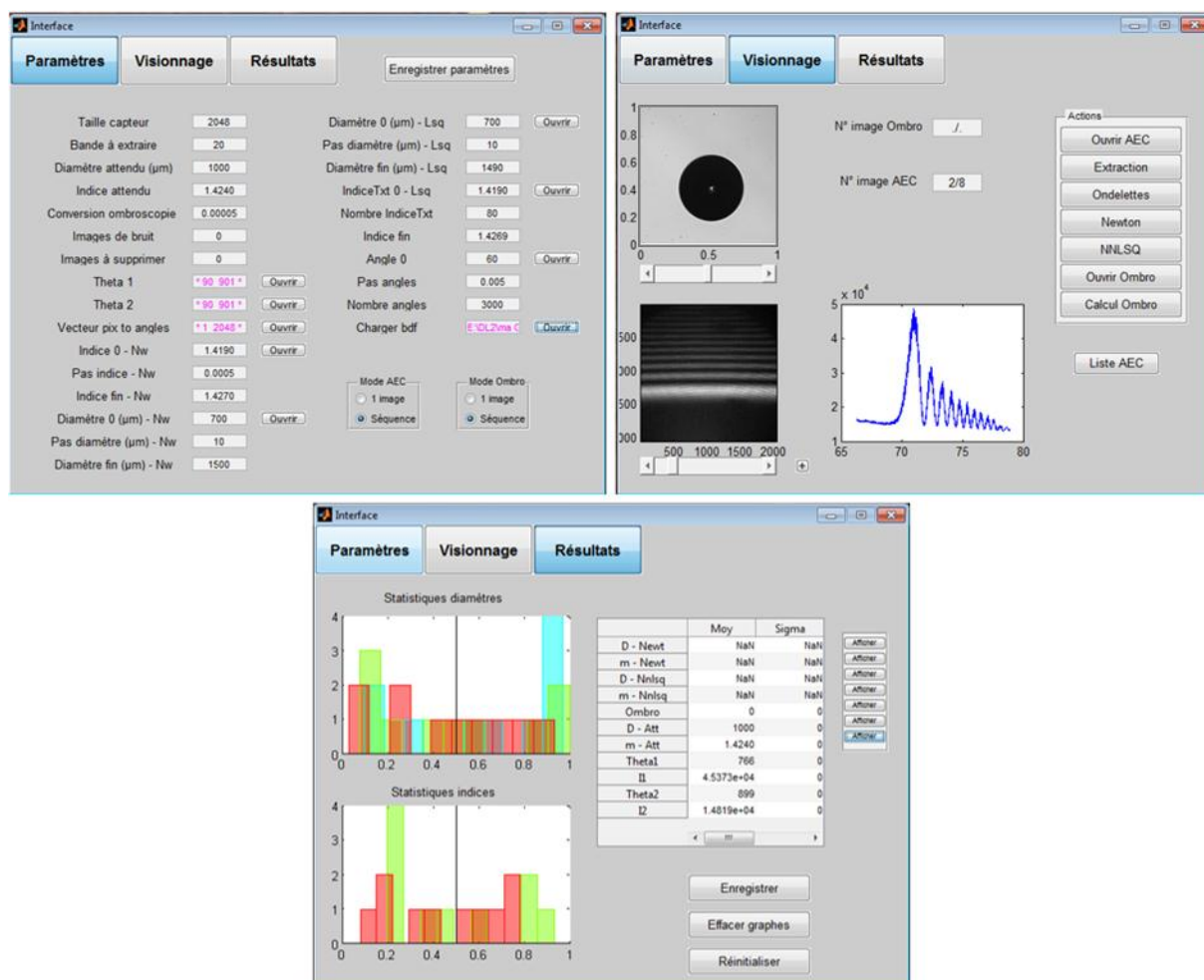


Figure 3-25 : Interface graphique développée pour le traitement et l'inversion des images ombroscopiques et des signaux AEC.

3.4 Diffractomètre à l'angle d'arc-en-ciel : post-traitement des signaux

3.4.1 Enregistrement et bruit de fond

Pour l'enregistrement des signaux AEC, le temps d'exposition de la caméra a été systématiquement optimisé en vue d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Ce temps varie ainsi de typiquement 50ms pour les trains et nuages de gouttes à 1s pour les gouttes sessiles. A noter que pour la technique DAC, il n'y a pas de « bougé » dans la mesure où les mesures sont réalisées à l'infini. Le temps d'intégration est donc essentiellement choisi en fonction du bruit du capteur et des besoins en termes de caractérisation de l'écoulement (résolution temporelle). Ainsi, le temps minimum par exemple (qui peut descendre à quelques nanosecondes avec un laser YAG pulsé) est essentiellement limité par la puissance de la source laser (limitée dans nos expériences par un couplage de faible rendement), le niveau de bruit de la caméra et le besoin, dans le cas des nuages notamment, d'obtenir une statique instantanée robuste (nous reviendrons par la suite sur cet aspect).

Toute expérience commence par l'enregistrement d'images du bruit de fond, système d'injection arrêté. Ce bruit de fond est soustrait aux images AEC, voir la Figure 3-26 (a). Au final, on extrait et moyenne le profil d'intensité de l'AEC sur une bande centrale de hauteur 20 pixels, soit près de $\pm 0,15$ deg, voir la Figure 3-26 (b) et la Figure 3-26 (c). Cette moyenne permet d'augmenter le rapport signal sur bruit des signaux du fait de la nature du bruit (essentiellement blanc) du capteur.

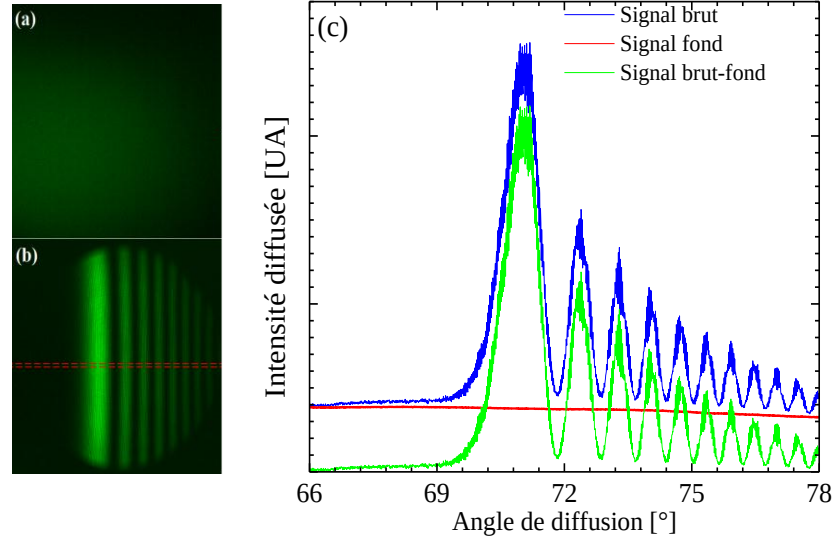


Figure 3-26 : Exemples d'images : (a) du bruit de fond (optique et électronique) et (b) du signal de mesure brut (goutte de TPH de 1mm, visualisation de la bande de pixels extraits) ; (c) diagrammes correspondants.

3.4.2 Compensation du gain et de l'offset

De manière classique, la réponse de la chaîne de mesure, c.-à-d. la conversion photons collectés – signal de tension mesuré) est supposée linéaire. Le signal AEC théorique et le signal expérimental sont globalement reliés par une fonction affine dont la pente est qualifiée de « gain » (noté g) et l'ordonnée à l'origine « d'offset » (ou décalage, noté o). Ces deux paramètres, qui nous sont inconnus, dépendent de divers facteurs variables et pas toujours très maîtrisés comme : le temps d'exposition de la caméra, la puissance du laser, la trajectoire des gouttes dans le volume de mesure, la température et le bruit de fond optique de la salle d'expérience... Pour obtenir une estimation de ces paramètres, nous utilisons une méthode de normalisation des diagrammes théoriques (exposant th) par rapport aux diagrammes expérimentaux (exposant ex). Pour chaque comparaison effectuée, le gain et l'offset sont alors simplement déterminés à partir des deux premières franges brillantes ($n=1$ et 3) :

$$g \approx \frac{\langle I_{n=1}^{ex} \rangle - \langle I_{n=3}^{ex} \rangle}{\langle I_{n=1}^{th} \rangle - \langle I_{n=3}^{th} \rangle} \quad (56)$$

$$o \approx \langle I_{n=1}^{ex} \rangle - g \langle I_{n=1}^{th} \rangle$$

où les symboles $\langle \rangle$ sont utilisés pour indiquer une moyenne temporelle, qui vise ici à minimiser les effets du bruit électronique (supposé blanc). L'un des autres avantages de cette procédure, initialement introduite dans le traitement des diagrammes de diffusion critique

[63], est qu'elle permet de réaliser des comparaisons graphiques directes des résultats expérimentaux et théoriques.

3.4.3 Filtrage par ondelettes

Pour certains traitements des signaux AEC, comme la localisation des maxima et minima d'intensité, il est intéressant de séparer les composantes de basse fréquence (structure d'Airy) et de haute fréquence (*ripple*) du signal. Dans ce but, nous avons exploité les propriétés de la décomposition multi résolution des signaux sur une base d'ondelettes. L'idée fondamentale de l'approche multi résolution (aussi appelée approche multi-échelle) est de distinguer et localiser les différentes échelles dans un signal. Ce dernier est séparé en un signal d'approximation (noté A) et un signal de détail (noté D) à différents niveaux, voir le schéma de la Figure 3-27.

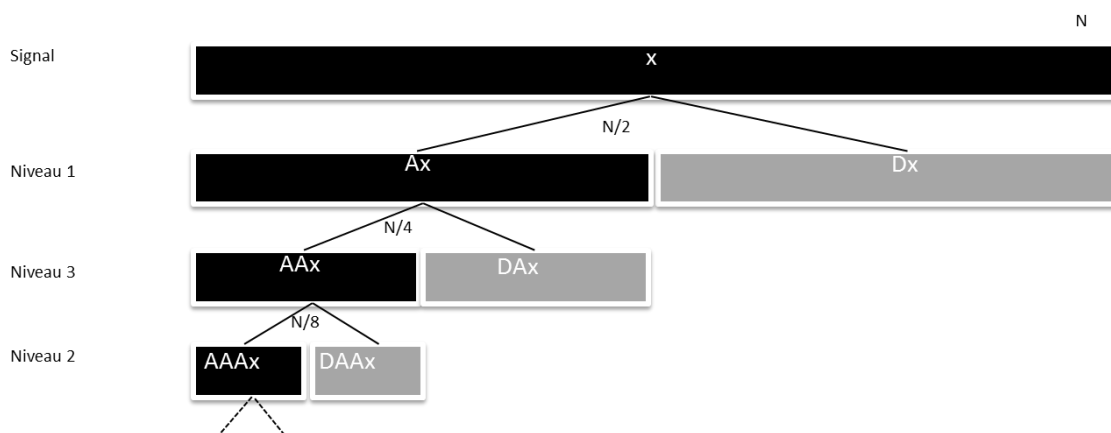


Figure 3-27 : Principe de l'analyse multi résolution sur une base d'ondelettes.

De façon pratique, l'implémentation de la décomposition (orthogonale) se fait *via* un algorithme appelé algorithme pyramidal de Mallat [111]. Celui-ci réalise une convolution à chaque niveau entre un filtre passe-haut (permettant d'extraire les détails) et un filtre passe-bas (permettant d'extraire l'approximation) et le signal (qui est décimé d'un facteur 2 entre chaque niveau). Ce principe est illustré par la Figure 3-27. Les filtres sont construits à partir de la structure de l'ondelette. Les applications classiques de cette analyse sont la compression ou le nettoyage des signaux. L'ensemble des ondelettes orthogonales ou bi-orthogonales est exploitable pour ce type d'analyse multi résolution. Toutefois, pour les signaux AEC, certaines ondelettes sont à exclure en raison de leur motif de base qui présente des discontinuités trop « marquées », voir à ce propos la Figure 3-28. En effet, comme l'approximation et les détails sont calculés par convolution du signal initial avec un filtre construit à partir de l'ondelette, la structure des filtres (donc les discontinuités) est présente sur les approximations calculées aux différents niveaux (voir dans la Figure 3-28 (b) le résultat obtenu avec l'ondelette de Haar). Au final, dans la famille des ondelettes orthogonales, les ondelettes de Daubechies, les coiflets, les symlets d'ordre supérieur ou égal à 4, ainsi que celles dérivées de l'ondelette de Meyer sont adaptées à la décomposition (et donc au filtrage passe-bas) des signaux AEC. Elles donnent d'ailleurs des résultats assez similaires, voir la Figure 3-29 et la

Figure 3-30. A noter que nous n'avons pas eu le temps d'analyser les possibilités offertes par les ondelettes bi-orthogonales (plus adaptées au traitement des signaux 2D).

Le dernier point à optimiser reste le paramétrage de la décomposition qui peut se faire à l'aune de deux critères : l'influence du diamètre et la structure des deux composantes du signal qui nous intéressent. En ce qui concerne l'influence du diamètre, sur une gamme variant de $250\mu\text{m}$ à $1500\mu\text{m}$, gamme représentative des dimensions des gouttes en émulsions dans les dispositifs d'extraction liquide-liquide, une décomposition au niveau 4 semble la plus adaptée. Plus le diamètre des gouttes est petit, plus la fréquence du *ripple* se rapproche de celle de la structure d'Airy. Il s'ensuit qu'il faut un niveau de décomposition plus important pour les distinguer (5 niveaux semblent suffisant pour une goutte de $100\mu\text{m}$). A l'inverse, pour des gouttes de grand diamètre, un niveau de décomposition trop important conduit à une mauvaise approximation de la structure d'Airy. En ce qui concerne le *ripple*, il est important de noter que la somme des détails aux différents niveaux ne correspond pas au signal $p=2$ mais est bien à la composante continue du signal traité. Autrement dit, une décomposition multi résolution n'est pas un moyen d'extraire le signal $p=2$ à partir d'un diagramme théorique calculé par la TLM.

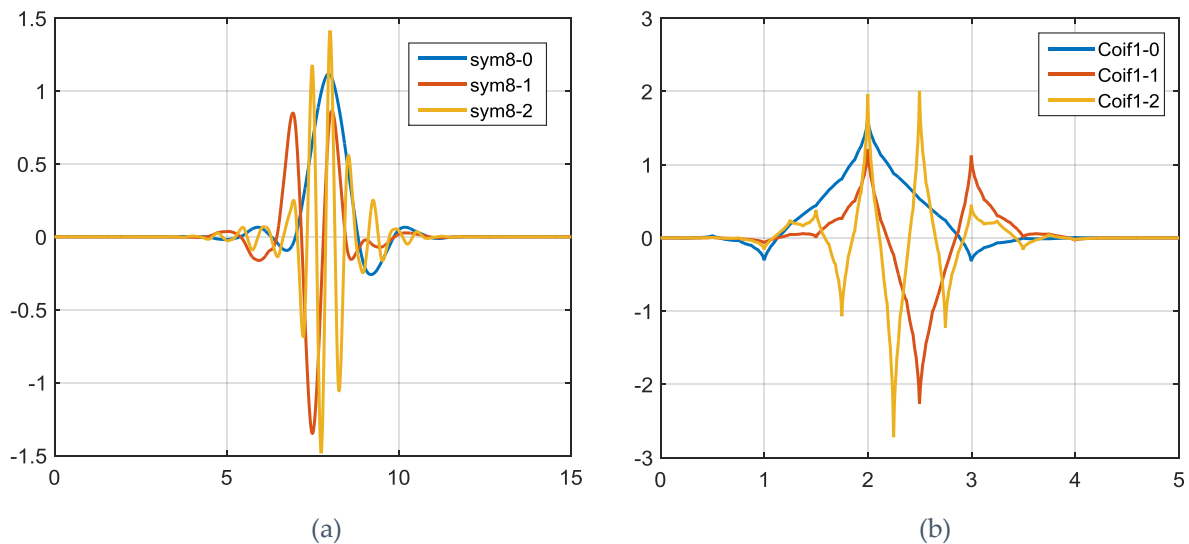


Figure 3-28 : Exemples d'ondelettes (a) adaptées ou (b) peu adaptées pour le filtrage passe-bas des signaux AEC.

En guise de conclusion, pour le filtrage des signaux AEC, les ondelettes présentent deux avantages significatifs par rapport aux méthodes classiques de filtrage (par moyenne ou transformée de Fourier glissante par exemple) : l'absence de déphasage et l'utilisation d'un seul type d'ondelette (et jeu de paramètres) pour analyser des gouttes sur une large plage de diamètres ($250\mu\text{m}$ à $1500\mu\text{m}$ dans notre cas). Dans ce travail, cette méthode de filtrage a été implémentée sous Matlab® (de même que les autres étapes de post-traitement et d'inversion des signaux AEC). Ce filtrage a été principalement employé pour analyser la structure d'Airy dans le cas des trains de gouttes (calcul du gain et de l'offset notamment) et pour améliorer le rapport signal sur bruit des signaux obtenus pour les nuages.

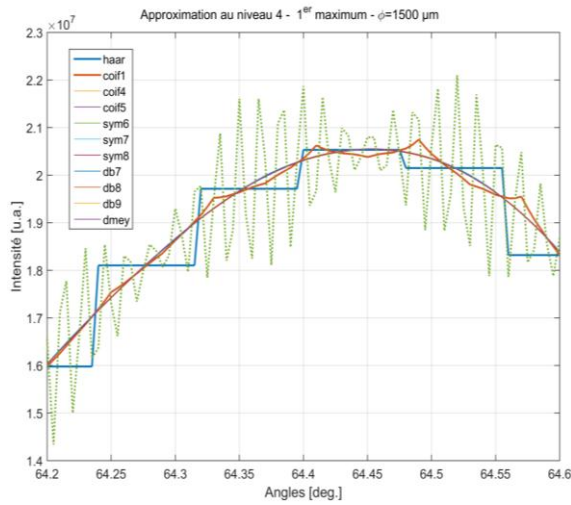


Figure 3-29 : Influence de l'ondelette sur le filtrage passe-bas du signal (numérique : $\lambda=532$ nm, $m_2=1,42150$, $m_1=1,33272$).

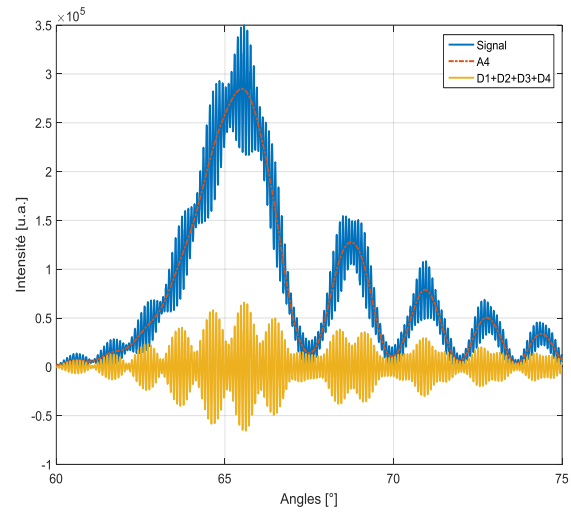


Figure 3-30 : Décomposition du signal d'une goutte de $250 \mu\text{m}$, le signal rouge est le signal de base et le signal jaune est la somme des détails.

3.5 Diffractomètre à l'angle d'arc-en-ciel : inversion des signaux

De nombreuses méthodes d'inversion sont décrites dans la littérature. Certaines se basent sur l'étude du diagramme AEC complet. D'autres exploitent certaines caractéristiques spécifiques, comme la position du maximum de la première frange, du premier point d'inflexion après la zone sombre d'Alexander, ... D'autres encore utilisent le second AEC [67] ou une portion du diagramme de diffusion vers l'avant [57], ... Dans leur revue, Lemoine et Castenet [10] estiment que la robustesse de l'algorithme d'inversion du signal AEC requiert la connaissance du diamètre de la goutte, nous verrons que cela n'est plus vrai. Ajoutons que suivant les auteurs, le modèle de diffusion utilisé est la théorie de Lorenz-Mie [67, 112], celle Debye [12, 62], de Nussenzveig [11, 57] ou d'Airy [61, 113], voire l'optique géométrique [32, 114], sans que l'on puisse réellement juger des avantages et inconvénients de chacun. Compte tenu de l'ampleur du domaine, nous allons résumer et commenter de manière aussi synthétique que possible les différentes méthodes d'inversion qui ont été proposées dans la littérature, de même qu'introduire celles que nous avons développées durant cette thèse.

3.5.1 Signaux produits par des gouttes uniques

En guise d'illustration, la Figure 3-31 montre (a) l'image d'ombroscopie et (b) le motif AEC d'une goutte de TPH de $1,2\text{mm}$ de diamètre en ascension dans de l'eau. Le *ripple* (la structure d'ondulation de haute fréquence) de l'AEC est clairement visible.

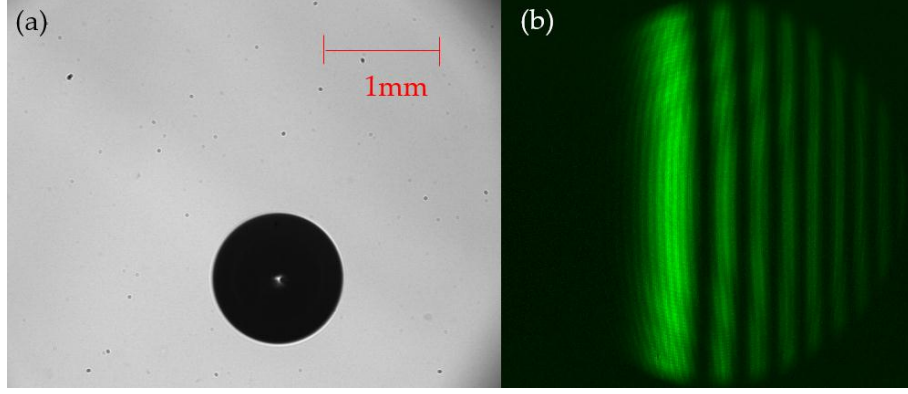


Figure 3-31 : Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC pour une goutte de TPH dans de l'eau, de diamètre 1,2mm et d'indice de réfraction 1,4263.

3.5.1.1 Positions et écarts angulaires

Cette méthode, introduite par van Beeck et Riethmuller [89, 90] se présente ainsi : le diamètre est déduit de l'écart entre les deux premières franges d'Airy (maxima) sans qu'il soit nécessaire de connaître l'indice au préalable. En se basant sur les équations déterminées par Thormahlen *et al.* pour l'eau [115], cet écart angulaire est considéré comme indépendant de l'indice (et donc de la température) et le diamètre peut être déterminé. A partir de la mesure du diamètre et des équations (57) et (58), l'indice peut être retrouvé :

$$D \approx \frac{\lambda}{4} \left[\left(\frac{\cos \tau_2}{\sin^3 \tau_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha_i - \alpha_j}{\theta_i - \theta_j} \right) \right]^{\frac{3}{2}} \quad (57)$$

$$\alpha \approx (\theta - \theta_{\text{AEC}}) \left(\frac{16D^2}{\lambda^2 \cos \tau_{\text{AEC}}} \right)^{\frac{1}{3}} \sin \tau_{\text{AEC}} \quad (58)$$

où i (ou j) est le numéro de frange brillante, θ_i l'angle correspondant à cette frange et α un angle de déviation par rapport à θ_{AEC} .

3.5.1.2 Points d'inflexion

Depuis Descartes, on sait que l'angle d'AEC donné par l'optique géométrique pure est indépendant de la taille des gouttes. Dans le cadre de la théorie d'Airy, il correspond au premier point d'inflexion de la première frange brillante [41] : la détermination de sa position constitue donc une méthode directe pour estimer l'indice des gouttelettes, voir la Figure 3-32 (a). Wilms et Weigand [42] ont également exploité cette méthode. Van Beeck *et al.* [91] ont par ailleurs montré, en utilisant la théorie d'Airy, que le diamètre d'une goutte peut être estimé à partir de la mesure de la position des deux points d'inflexion du premier maximum, pour un indice $m = 4/3$ [113] :

$$D_{\text{Airy}} = 531,555\lambda \left(\theta_{\text{inf}l_2} - \theta_{\text{inf}l_1} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (59)$$

Quant à son indice (et donc sa température), il peut être déduit de ce diamètre et de l'angle géométrique θ_{AEC} (voir la section sur la GOA) :

$$\theta_{AEC} = \theta_{inf1} - 13,91 \left(\frac{\lambda}{D_{Airy}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (60)$$

Ces relations ont été également utilisées pour caractériser des nuages de gouttes, voir la Figure 3-32. Les limites de cette approche résident essentiellement dans deux points. Premièrement, il est extrêmement difficile d'extraire les points d'inflexion (dérivée seconde) de signaux expérimentaux nécessairement bruités. Deuxièmement, la précision de la théorie d'Airy décroît rapidement quand le diamètre des particules diminue et leur indice relatif tend vers un (comme c'est le cas dans notre étude), voir la Figure 3-32 (b).

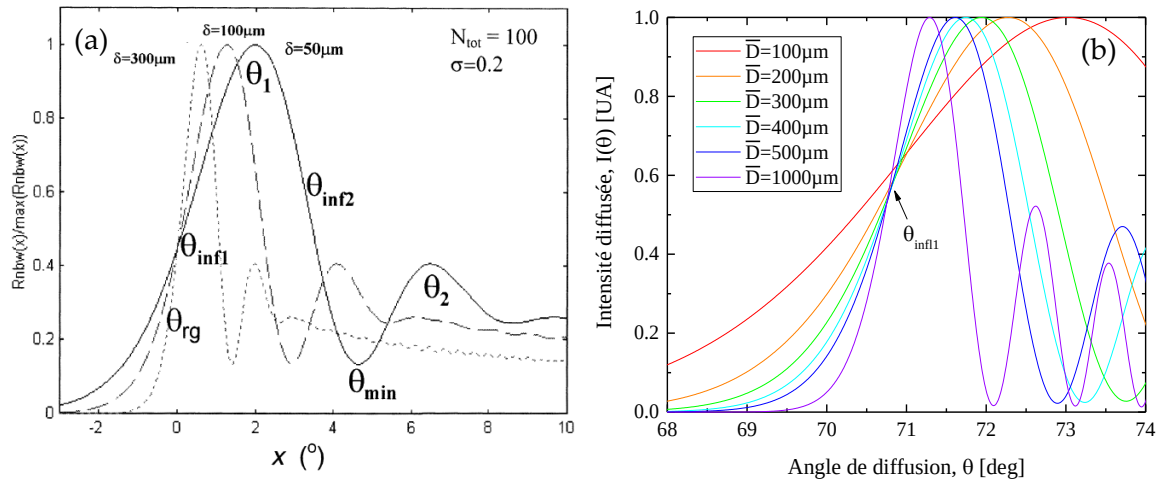


Figure 3-32 : Simulations d'AEC produits par des nuages de particules : (a) avec la théorie d'Airy, d'après [113] le premier point d'inflexion est fixe ; (b) nos simulations avec la théorie de Debye et nos conditions expérimentales montrent un léger décalage qui augmente quand le diamètre diminue.

3.5.1.3 Prise en compte d'une autre partie du diagramme

Pour cette technique d'inversion, la lumière diffusée par la/les goutte(s) est enregistrée à la fois vers l'avant (essentiellement des rayons $p=1$ et $p=0$) et dans la région de l'angle d'AEC (essentiellement des rayons $p=2$ et $p=0$). La transformée de Fourier est appliquée aux signaux avant de façon à déterminer la fréquence des « lobes de Mie » : une fonction quasi harmonique du diamètre et faiblement dépendante de l'indice pour des gouttes d'eau observées à 30 deg par exemple. La TLM est utilisée pour obtenir la courbe de calibration théorique : fréquence–diamètre [3, 58, 61, 65]. Le diamètre de la goutte étant ainsi estimé, son indice de réfraction est déduit avec la théorie d'Airy de la position de la première frange de l'AEC filtré passe-bas. Saengkaew *et al.* [57] ont également essayé d'exploiter une mesure du déphasage entre signaux non-filtrés obtenus vers l'avant (27,18-33,82 deg) et vers l'arrière (140,18-145,81 deg). Certains auteurs combinent plusieurs des méthodes citées ci-dessus [61]. Selon nous, et comme nous le montrerons à travers nos propres résultats, ces différentes méthodes « multi-zones », qui nécessitent un montage expérimental particulièrement encombrant et difficile à aligner, ne présentent aucun avantage réel.

3.5.1.4 Méthode analytique sur trois franges

Cette méthode s'inspire de méthodes utilisées dans le cadre de la CARS.

Pour les signaux de gouttes uniques, seuls deux angles sont à déterminer : θ_1 et θ_2 . Au préalable, il faut calculer avec la TLM les cartes des variations des angles $\theta_1 = f_1(D, m)$ et $\theta_2 = f_2(D, m)$. Ces valeurs sont chacune approximées par des surfaces de degré $n=6$ et des coefficients α_{jk} :

$$f_i(m, D) = \sum_{\substack{j \geq 0 \\ k \geq 0 \\ j+k \leq n}} \alpha_{jk} m^j D^k \quad (61)$$

avec α_{jk} des coefficients constants, $\alpha_{n,0}$ et $\alpha_{0,n}$ non nuls et D et m correspondant respectivement au diamètre et à l'indice, l'indice i se rapporte à θ_1 ou θ_2 . La méthode de traitement est alors la suivante :

- On extrait des diagrammes expérimentaux les valeurs des angles θ_1 et θ_2
- On cherche la solution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} f_1(m, D) - \theta_1 = 0 \\ f_2(m, D) - \theta_2 = 0 \end{cases} \quad (62)$$

qui donne la valeur de l'indice et du diamètre recherchés. La résolution de ce système d'équations non linéaires est calculée avec la méthode de Newton. L'une des équations peut être remplacée par une équation exprimant la différence $\theta_2 - \theta_1$.

La méthode de Newton permet de résoudre des équations par itérations en considérant le développement de Taylor au premier ordre des fonctions f_i .

La solution peut ensuite être vérifiée en exploitant la surface $\theta_2 - \theta_1$, ou la surface θ_1 dans le cas où l'une des équations du système utilise $\theta_2 - \theta_1$.

Cette méthode a été évaluée pour le dépouillement de ces travaux mais n'a pas été retenue pour deux raisons :

- 1- la difficulté d'approximation des surfaces (choix d'un polynôme ou autres fonctions, coefficients, ...)
- 2- les problèmes inhérents mais aussi dans l'initialisation (choix de paramètres initiaux à partir desquels les itérations de la méthode de Newton s'effectuent) qui peuvent conduire à des résultats aberrants.

Des comparaisons numériques ont été effectuées au § 3.5.1.7.

3.5.1.5 Méthode basée sur l'analyse de la structure d'ondulation (*ripple*)

Comme évoqué au Chapitre 2 (§ 2.2.7.3), la mesure de la fréquence du *ripple* a été utilisée pour déterminer le diamètre et l'état de sphéricité de gouttes de fort indice relatif [56, 61, 62]. Nous avons cherché à évaluer l'intérêt de cette méthode pour les gouttes de faible indice relatif.

Dans la littérature, le *ripple* est considéré comme le simple résultat de l'interférence des rayons $p=0$ et $p=2$. Selon ce raisonnement, pour des gouttes d'eau dans de l'air, la GOA nous donne pour expression de la fréquence angulaire du *ripple* [116] :

$$F_{\text{ripple},0} = \frac{D}{2\lambda} \left(\cos \tau_{\text{AEC}} + \cos \frac{\theta_{\text{AEC}}}{2} \right) \frac{\pi}{180} \quad (63)$$

En fait, comme vu dans la Figure 2-14, le spectre angulaire associé au *ripple* F_{ripple} laisse apparaître un pic dédoublé dont les composantes sont séparées par la demi-fréquence d'Airy :

$$F_{\text{ripple}} = F_{\text{ripple},0} \pm F_{\text{Airy}} / 2 \quad (64)$$

$$F_{\text{Airy}} = \frac{\sin \tau_{\text{AEC}}}{2,3794} \left(\frac{16D^2}{\lambda^2 \cos \tau_{\text{AEC}}} \right)^{1/3} \frac{\pi}{180} \quad (65)$$

La dépendance entre fréquence du *ripple* et indice est très faible, ce qui est, comme nous l'avons déjà expliqué, une bonne ou mauvaise chose selon l'application ou la méthode d'inversion envisagée. Nous verrons un peu plus loin une mise en application de cette méthode (§ 4.1.3).

3.5.1.6 Méthode des moindres carrés sur diagrammes complets

Cette méthode est basée sur une comparaison directe des diagrammes expérimentaux et de diagrammes théoriques (appelés aussi signaux « synthétiques »). En général, la base est calculée avec la TLM, au prix de calculs longs et lourds, mais elle peut l'être aussi avec des approches numériquement plus performantes mais globalement moins précises comme la GOA [24, 117, 118] ou des approximations dérivées de la théorie du moment complexe angulaire [43, 119]. La comparaison repose quasi systématiquement sur une méthode de moindres carrés sur les N_θ valeurs du diagramme de diffusion I_{ex} ou I_{th} (éléments : $I_{\text{ex},n_\theta}, I_{\text{th},n_\theta}$ avec $n_\theta = 1, \dots, N_\theta$). Elle consiste à minimiser la norme L^2 du résidu global ε de la différence entre le diagramme expérimental et ceux de la base :

$$(D, m) = \left\{ (D_{n_D}, m_{n_m}) \mid \min(\varepsilon) \right\} \quad (66)$$

avec

$$\varepsilon(D, m) = \left| \left(I_{\text{ex}}(\theta, D, m, \lambda_0) - \mathbf{o} \right) / g - I_{\text{th}}(\theta, D, m, \lambda_0) \right|^2 \quad (67)$$

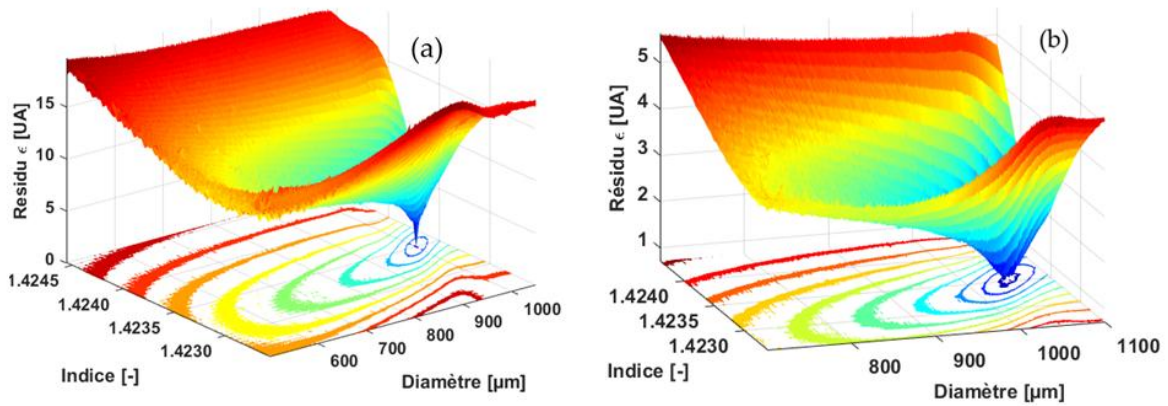


Figure 3-33 : Evolution typique du résidu global ou norme euclidienne (L^2) de la différence pour (a) un diagramme synthétique et (b) un signal expérimental (pour les deux cas le diamètre et l'indice sont quasiment identiques : $D \# 1000 \mu\text{m}$ et $m \# 1,4235$).

Le couple diamètre-indice solution (D_{n_D}, m_{n_m}) est celui qui minimise ε , avec $n_D = 1, \dots, N_D$ et $n_m = 1, \dots, N_m$. La Figure 3-33 présente l'évolution du résidu pour des signaux (a) synthétique et (b) expérimental comparables, pour $N_D = 4500$ diamètres compris entre 500 et 1100 μm et $N_m = 90$ indices de réfraction entre 1,4230 et 1,4320. Dans les deux cas, le minimum est clairement indentifiable et unique, même si, dans le cas du signal expérimental, il est clairement moins marqué du fait du bruit.

3.5.1.7 Comparaisons numériques et conclusion

Les différentes méthodes que nous venons d'évoquer ont été testées sur des signaux synthétiques. La Figure 3-34 compare, par exemple, les résultats obtenus avec la méthode analytique sur trois franges et la méthode des moindres carrés sur diagrammes complets. Cette dernière permet de retrouver dans chaque cas le diamètre et l'indice nominaux et ceci, même pour des plages très différentes de diamètres et d'indices (cas non montrés ici). Avec la méthode analytique, les résultats fluctuent. Pour la plage choisie, l'écart maximal en diamètre est de 40 μm et l'écart maximal en indice est de $2 \cdot 10^{-4}$. Cependant, la Figure 3-35 met en évidence le rôle primordial de l'initialisation de la méthode des trois franges. En fonction des valeurs utilisées pour son initialisation, le diamètre estimé peut différer de plus de 1000 μm du diamètre attendu. Quant à l'indice estimé, il peut différer de près de $9 \cdot 10^{-3}$. Dans certains cas, l'inversion peut même restituer des valeurs hors de la base.

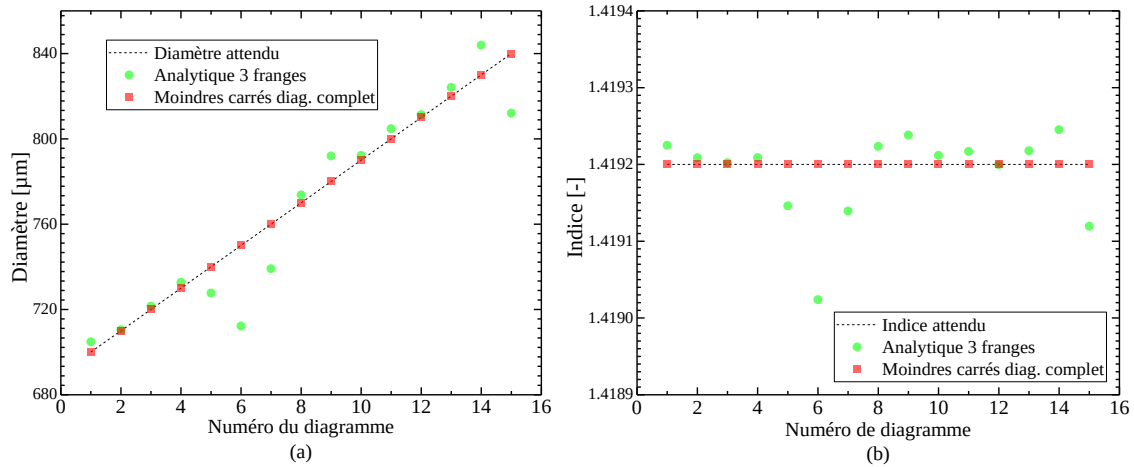


Figure 3-34 : Inversion de diagrammes synthétiques avec la méthode des trois franges et la méthode des moindres carrés sur diagrammes complets : (a) diamètres et (b) indices.

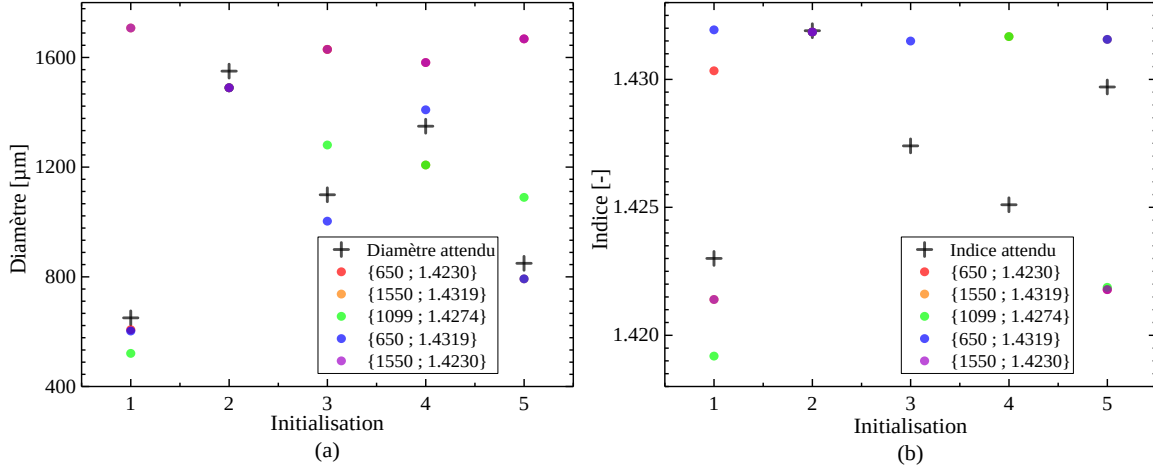


Figure 3-35 : Inversion de diagrammes synthétiques avec la méthode des trois franges pour différentes initialisations (les plages de la base utilisée en indices et diamètres sont respectivement 1,4230-1,4319 et 650-1550 μm).

De fait, dans la suite de nos travaux, nous avons exclusivement utilisé la méthode des moindres carrés sur diagrammes complets. Ses temps de calcul peuvent être réduits en sous-échantillonnant fortement les signaux (sans réelle perte de précision), voire en les tronquant [120]. Dans ce dernier cas, la zone analysée ne doit pas être trop restreinte, sous peine de voir la précision de la méthode s'effondrer. L'utilisation d'algorithmes de minimisation de fonctions, du type de celui dit de Levenberg-Marquardt, permettrait certainement à terme d'augmenter encore l'efficacité numérique de cette méthode.

3.5.2 Signaux produits par des nuages de gouttes

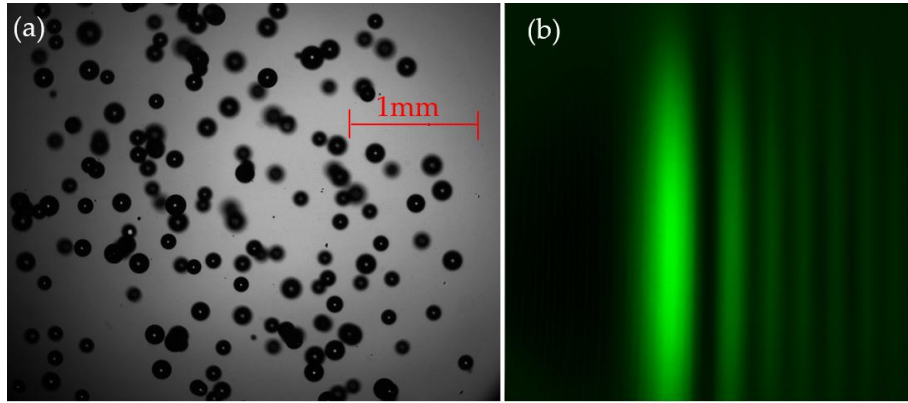


Figure 3-36 : Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC pour un nuage de gouttes de TPH-Marcrol (98,5%-1,5%) dans de l'eau (diamètre moyen : 560 μm ; écart-type 74 μm ; indice de réfraction : 1,4248 à 24,5 degC)

En guise d'illustration des signaux à traiter, la Figure 3-36 montre (a) l'image d'ombroscopie et (b) le motif AEC d'un nuage de gouttes de TPH-Marcrol en ascension libre dans de l'eau. Contrairement au cas de la goutte unique, le *ripple* est ici totalement invisible.

3.5.2.1 Méthode des trois caractéristiques

A l'origine, cette méthode a été introduite pour l'analyse rapide des diagrammes de diffraction à l'angle critique [63, 66, 75]. Appliquée à notre problème, elle consiste à relier les

trois caractéristiques essentielles de l'AEC que sont : sa position angulaire absolue, son étalement angulaire et sa visibilité à, respectivement, les trois caractéristiques essentielles du nuage de gouttes : indice de réfraction moyen, diamètre moyen et écart-type de la distribution granulométrique. La visibilité ne dépend ni du gain de la caméra, ni de la puissance du laser, ni de l'offset ou le bruit inhérents au CCD. Il s'agit donc d'une mesure bien plus fiable qu'une simple mesure absolue de l'intensité des franges. Estimée à partir de la mesure de l'intensité de trois franges, elle peut être quasi insensible au bruit de mesure. Pour la procédure d'inversion, les comparaisons peuvent être directes ou analytiques. Dans ce second cas, le plus intéressant car extrêmement rapide, on cherche simplement à résoudre un système de trois équations reliant les quantités brutes mesurées (θ_1, θ_2, V) aux quantités recherchées $(\bar{D}, \sigma_D, m)$ [63]. Pour réduire les temps de calcul à quelques millisecondes, les équations ont été préalablement déterminées en interpolant numériquement les variations des données $\theta_1 = h_1(\bar{D}, \sigma_D, m)$, $\theta_2 = h_2(\bar{D}, \sigma_D, m)$ et $V = h_3(\bar{D}, \sigma_D, m)$ obtenues avec la TLM.

3.5.2.2 Méthode d'estimation de paramètres sur diagrammes complets avec modèle de distribution

Cette méthode exploite le diagramme complet et présuppose une forme pour la distribution granulométrique. Il s'agit donc, là encore, d'une méthode d'estimation de paramètres, qui utilise de surcroît une méthode de moindres carrés. La différence essentielle avec la méthode du § 3.5.1.6 est que l'on régularise le problème en présupposant une forme pour la distribution granulométrique. Il peut s'agir d'une distribution classique monomodale à deux paramètres, comme une distribution normale ou log-normale, ou bien, toujours par exemple, une distribution bimodale de ces distributions :

$$f(\alpha, \bar{D}_1, \sigma_{D_1}, \bar{D}_2, \sigma_{D_2}, m) = \alpha f_1(\bar{D}_1, \sigma_{D_1}, m) + (1 - \alpha) f_2(\bar{D}_2, \sigma_{D_2}, m) \quad (68)$$

Dans l'équation (68), la distribution comporte deux modes et chaque mode est caractérisé par trois paramètres. Au total, on a donc six inconnues : le diamètre moyen et l'écart-type du premier $(\bar{D}_1, \sigma_{D_1})$ et du second $(\bar{D}_2, \sigma_{D_2})$ mode ; le poids du premier mode α qui est compris entre 0 et 1 (le poids du second mode étant déterminé par $1 - \alpha$) et l'indice de réfraction moyen m des gouttes du nuage (supposé homogène). Cette méthode peut-être facilement généralisée à une distribution comportant $n > 2$ modes, mais il sera autrement plus difficile d'estimer les $3n$ inconnues correspondantes. A noter que, jusqu'à présent, nous n'avons pas précisé les bornes des distributions. De fait, la recherche de ces bornes rajoute 4 inconnues dans le cas de l'Eq. (68), et nous passerions à $5n$ inconnues pour $n > 2$ modes. En fait, dans notre étude, comme d'autres avant nous [121], nous imposons ces bornes à partir des deux premiers moments de la distribution et d'un critère *ad hoc*. Il peut s'agir d'un critère intégral [122], nous utilisons dans ce qui suit un critère de seuil à 1% du mode de la distribution. Dans le cas d'une distribution log-normale, cela donne pour les bornes de chaque distribution :

$$\{D_{\min}; D_{\max} \mid f_{\text{Log-Norm.}}(D; \mu, \sigma) / e^{\mu - \sigma^2} = 0.01\} \quad (69)$$

où les paramètres $\mu = \ln \bar{D} - \sigma_D^2 / 2$ et $\sigma^2 = \ln(1 + \sigma_D^2 / \bar{D}^2)$ sont les paramètres de la distribution log-normale dont l'équation est :

$$f_{\text{Log-Norm.}}(D; \mu, \sigma) = (D\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} e^{-(\ln D - \mu)^2 / (2\sigma^2)} \quad (70)$$

Outre sa simplicité de mise en œuvre, les intérêts de cette méthode d'estimation de paramètres vis-à-vis de méthodes algébriques plus évoluées [95, 123-125] sont sa robustesse au bruit de mesure et qu'elle n'agit pas comme un filtrage passe-bas (cf. régularisation de Tikhonov, Philipps-Twomey, décomposition en valeur singulières...). Elle peut donc s'appliquer directement à l'analyse de signaux de gouttes uniques. Dans ce cas, la distribution se réduit automatiquement à une distribution de Dirac [32].

Si l'on reprend l'exemple de l'Eq. (68), le résidu est calculé de la façon suivante :

$$\mathcal{E}_{n_\alpha, n_{D1}, n_{\sigma1}, n_{D2}, n_m} = \left| \frac{\mathbf{I}_{\text{ex}} - \min(\mathbf{I}_{\text{ex}})}{\sum_{n_\theta=1, \dots, N_\theta} (\mathbf{I}_{\text{ex}} - \min(\mathbf{I}_{\text{ex}}))} - \frac{\mathbf{I}_{\text{th}} - \min(\mathbf{I}_{\text{th}})}{\sum_{n_\theta=1, \dots, N_\theta} (\mathbf{I}_{\text{th}} - \min(\mathbf{I}_{\text{th}}))} \right|^2 \quad (71)$$

avec $\mathbf{I}_{\text{th}} = \mathbf{I}_{\text{th}}(\alpha_{n_\alpha}, \bar{D}_{1, n_{D1}}, \sigma_{D_{1, n_{\sigma1}}}, \bar{D}_{2, n_{D2}}, \sigma_{D_{2, n_{\sigma2}}}, m_{n_m})$.

Le calcul de la norme pourrait être effectué sous la forme $|\mathbf{I}_{\text{ex}} - \mathbf{I}_{\text{th}}|^2$, mais il est alors très sensible au gain et à l'offset du système optique. Ce qui n'est pas le cas avec la forme utilisée dans l'Eq. (71). Le minimum du résidu permet de déterminer le sextet solution :

$$(\alpha, \bar{D}_1, \sigma_{D_1}, \bar{D}_2, \sigma_{D_2}, m) = \left\{ \left(\alpha_{n_\alpha}, \bar{D}_{1, n_{D1}}, \sigma_{D_{1, n_{\sigma1}}}, \bar{D}_{2, n_{D2}}, \sigma_{D_{2, n_{\sigma2}}}, m_{n_m} \right) \middle| \min(\mathcal{E}) \right\} \quad (72)$$

où $n_\alpha = 1, \dots, N_\alpha$; $n_{D1} = 1, \dots, N_{D1}$; $n_{\sigma1} = 1, \dots, N_{\sigma1}$; $n_{D2} = 1, \dots, N_{D2}$; $n_{\sigma2} = 1, \dots, N_{\sigma2}$ et $n_m = 1, \dots, N_m$ sont les indices utilisés pour les différentes incréments. Pour limiter l'extension des zones balayées (un espace à 6 dimensions...), et donc les temps de calcul, nous utilisons quelques relations de bon sens comme : $\bar{D}_{1, \min} - 3\sigma_{D1} \leq \bar{D}_1 \leq \bar{D}_{1, \max} + 3\sigma_{D1}$ et $\bar{D}_{2, \min} - 3\sigma_{D2} \leq \bar{D}_2 \leq \bar{D}_{2, \max} + 3\sigma_{D2}$ avec $\bar{D}_1 \leq \bar{D}_2$. Toujours pour limiter les temps de calcul, les pas de calcul sont raffinés de manière itérative.

3.5.2.3 Méthode de type Monte Carlo sur diagrammes complets

Les résultats expérimentaux sont toujours entachés d'un certain bruit et les statistiques obtenues, sur quelques centaines ou dizaines de milliers de gouttes, sont souvent insuffisamment robustes (voir le § 3.5.2.4.). De ce fait, on peut s'étonner du fait que les méthodes de régularisation et la méthode d'estimation de paramètres précédentes présupposent la continuité et la dérivabilité de la distribution granulométrique. Dans le § 3.5.2.4, nous évaluons a posteriori ces effets sur la réponse des différentes méthodes d'inversion décrites jusqu'alors.

Pour prendre en compte de manière directe ces fluctuations statiques, nous avons développé une méthode de type Monte Carlo particulièrement simple à mettre en œuvre. Les méthodes de type Monte Carlo sont utilisées depuis de nombreuses années pour accélérer la détermination du résidu global de méthodes inverses [126] mais pas, à notre connaissance, pour les raisons évoquées ici. Le fonctionnement de celle-ci peut être décrit ainsi :

- Etape 1. La méthode est initialisée à l’aide d’une première estimation $\mathbf{f}^{(0)}$ de la distribution. Dans ce qui suit, elle est obtenue avec la méthode d’estimation de paramètres (forme mono ou bimodale).
- Etape 2. Des fluctuations sont introduites en multipliant les composantes de $\mathbf{f}^{(0)}$ par un vecteur $\mathbf{U}$ de nombres aléatoires uniformément distribués avec $u^{-1} \leq U_{n_D} \leq u$ et $\mathbf{f}_{n_D}^{(1)} = \mathbf{f}_{n_D}^{(0)} U_{n_D}^{(1)}$.
- Etape 3. Le résidu $\varepsilon^{(1)}$ est calculé en utilisant $\mathbf{f}_{n_D}^{(1)}$ et l’Eq. (71)
- Etape 4. Si ce résidu est supérieur à celui obtenu pour $\mathbf{f}^{(0)}$, un nouveau vecteur $\mathbf{U}$ est généré et le test est répété depuis l’étape 2. Dans le cas contraire, le vecteur $\mathbf{U}$ est conservé et le résidu correspondant devient celui utilisé à l’étape 4 (à la place du résidu obtenu pour $\mathbf{f}^{(0)}$) après qu’un nouveau vecteur $\mathbf{U}$ ait été produit comme décrit à l’étape 2.
- Etape 5. Le processus (2-4) est répété n_{u1} fois de façon à déterminer le vecteur $\mathbf{U}$ qui minimise au mieux le résidu.
- Etape 6. Pour minimiser la sensibilité de la méthode au vecteur $\mathbf{U}$ initial, le processus (1-5) est répété n_{u2} fois.

Le vecteur $\mathbf{U}$ final est calculé comme le vecteur moyen (ou médian) des n_{u2} vecteurs déterminés à l’issue de l’étape 6. Pour fixer les ordres de grandeur, pour nos conditions expérimentales, un bon compromis en termes de temps de calcul et précision est obtenu pour $u=10$ (variations de deux ordres de grandeur) et $n_{u1} = n_{u2} = 100$. Bien qu’empirique, cette méthode donne de bons résultats tout en étant numériquement efficace. De fait, elle est plus rapide que la méthode d’estimation de paramètres avec distribution bimodale et relativement peu sensible à l’initialisation.

3.5.2.4 Comparaisons numériques et conclusion

Nous avons réalisé une étude numérique pour comparer la résolution, la robustesse et l’efficacité numérique des différentes méthodes d’estimation des paramètres ou d’inversion implémentées. Pour ce faire, différents types de distributions ont été générées et les diagrammes de diffusion correspondants ont été simulés avec la TLM.

Pour commencer, la Figure 3-37 montre les statistiques obtenues sur la granulométrie de nuages synthétiques de gouttes de TPH-Marcol dont la fraction en Marcol varie de 0 à 12% et ceci pour 50 granulométries monomodales mais très différentes (moyennes et écarts-types). Les résultats obtenus avec la méthode d’estimation de paramètres du § 3.5.2.2 sont excellents.

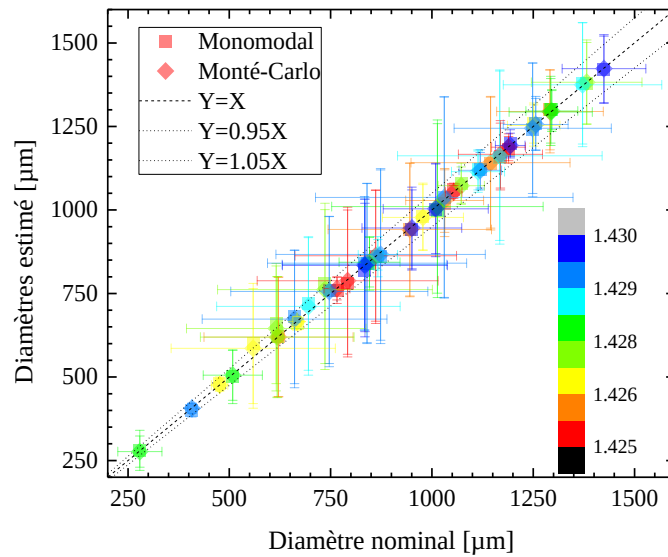


Figure 3-37 : Méthodes d'estimation de paramètres sur diagrammes complets : cas de nuages monomodaux synthétiques de composition et granulométrie très variables

La Figure 3-38 illustre les résultats obtenus dans le cas d'un nuage trimodal dont les caractéristiques sont représentatives de celles observées dans notre expérience (voir chapitre suivant). On constate que, contrairement au cas monomodal, les modes bi- et tri-modaux et la méthode de Monte Carlo permettent une bonne reconstruction du profil de l'AEC, voir la Figure 3-38 (a). D'un autre côté, la Figure 3-38 (b) montre que le mode bimodal ne permet qu'une description assez grossière de la distribution synthétique. Ces observations laissent penser que les composantes principales du signal AEC contiennent moins d'informations qu'il n'y paraît sur la granulométrie du nuage. Quoiqu'il en soit, les distributions obtenues avec le modèle trimodal et la méthode de Monte Carlo sont très proches de celle attendue : position et poids respectifs des modes. Dans la Figure 3-38 (c), le résidu global indique très clairement l'indice optimal pour la reconstruction. Dans le cas présent, il est très exactement égal à celui attendu (au pas d'indice près, qui est ici de 1.10^{-4}). La Figure 3-38 (d) montre qu'avec ces deux méthodes le résidu final est du même ordre. Ces différents résultats sont à comparer aux temps de calcul nécessaires pour leur obtention avec un code Matlab® et un PC classique : $1,9.10^{-3}$, $2,8.10^{-2}$, 12 et 5.10^{-1} s pour respectivement le cas mono, bi et trimodal et la méthode de Monte Carlo.

De façon à évaluer la sensibilité de nos estimations à la robustesse des statistiques, nous avons testé la méthode de Monte Carlo sur des nuages composés d'un nombre croissant gouttes (de 10 à 10^6) avec, pour tous les cas $m = 1,4254$. Les quatre distributions testées sont illustrées dans la Figure 3-39 dans le cas d'un nuage composé de 1000 gouttes réparties en

- (a) une distribution quasi monomodale avec : $\bar{D} = 250\mu\text{m}$ et $\sigma = 10\mu\text{m}$ (soit un écart-type relatif de 4%).
- (b) une distribution polydisperse et bimodale avec $\bar{D}_1 = 450\mu\text{m}; \sigma_1 = 40\mu\text{m}; \bar{D}_2 = 600\mu\text{m}; \sigma_2 = 25\mu\text{m}$ (soit des écarts-types relatifs de respectivement ≈ 9 et 4%).

- (c) une distribution polydisperse mais monomodale avec $\bar{D}=750\mu\text{m}$ et $\sigma=155\mu\text{m}$ (soit un écart-type relatif de $\approx 21\%$).
- (d) une distribution quasi monomodale avec $\bar{D}=1000\mu\text{m}$ et $\sigma=20\mu\text{m}$ (soit un écart-type relatif de 2%).

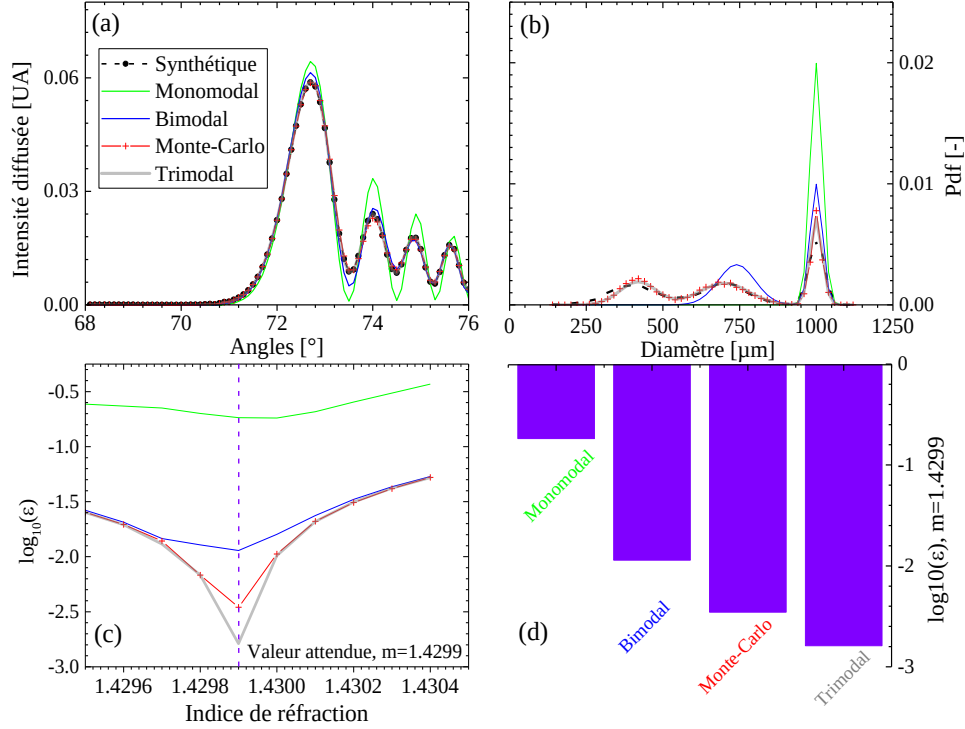


Figure 3-38 : Méthode d'estimation de paramètres sur diagrammes complets : cas d'un nuage synthétique trimodal : (a) diagramme AEC synthétique et reconstruits avec différentes hypothèses (distribution avec 1, 2 ou 3 modes) ou méthode de méthode de Monte Carlo ; (b) distributions granulométriques correspondantes ; (c) évolution du résidu global en fonction de l'indice de réfraction ; (d) graphique comparant les différents résidus.

Chaque cas a été simulé 100 fois pour obtenir différentes séries de diamètres. A partir de ces séries, en utilisant la TLM, nous avons pu produire des signaux AEC synthétiques qui ont été analysés comme décrit précédemment. Les inversions ont été réalisées en utilisant comme modèle de diffusion : la TLM, la GOA et la théorie d'Airy. A noter que la GOA n'étant pas valide au voisinage de l'angle d'arc-en-ciel, seule la partie du diagramme de diffusion correspondant à des angles supérieurs à celui de la première frange sombre ont été utilisés pour les inversions. Pour la TLM et la théorie d'Airy, toute la plage angulaire présentée dans la Figure 3-38 a été utilisée. Seules les valeurs moyennes et les écarts-types sont présentés dans la Figure 3-40. On remarque tout d'abord que les résultats obtenus avec la TLM sont tous quasiment parfaits (peu de dispersion), même pour les nuages composés d'un nombre très réduit de gouttes. Ensuite, avec les trois modèles, plus le nombre de gouttes augmente plus les diamètres et écarts-types convergent vers une valeur donnée (qui n'est pas nécessairement la même et la bonne, même si les résultats sont globalement toujours acceptables).

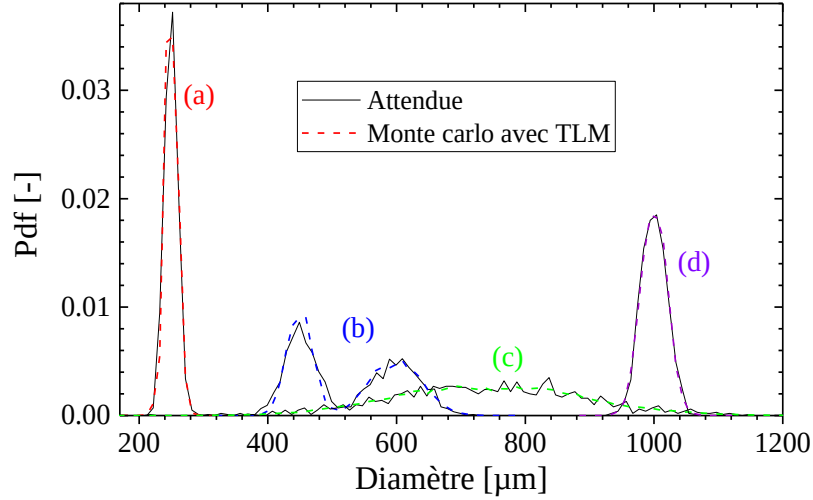


Figure 3-39 : Distributions synthétiques utilisées pour tester la robustesse de la méthode de Monte Carlo vis-à-vis du nombre de gouttes composant le nuage. Dans les quatre cas illustrés on compte 1000 gouttes par mode : (a) $\bar{D} = 250\mu\text{m}$, $\sigma = 10\mu\text{m}$; (b) $\bar{D}_1 = 450\mu\text{m}$, $\sigma_1 = 40\mu\text{m}$, $\bar{D}_2 = 600\mu\text{m}$, $\sigma_2 = 25\mu\text{m}$; (c) $\bar{D} = 750\mu\text{m}$, $\sigma = 155\mu\text{m}$ et (d) $\bar{D} = 1000\mu\text{m}$, $\sigma = 20\mu\text{m}$, avec pour tous les cas $m = 1,4254$.

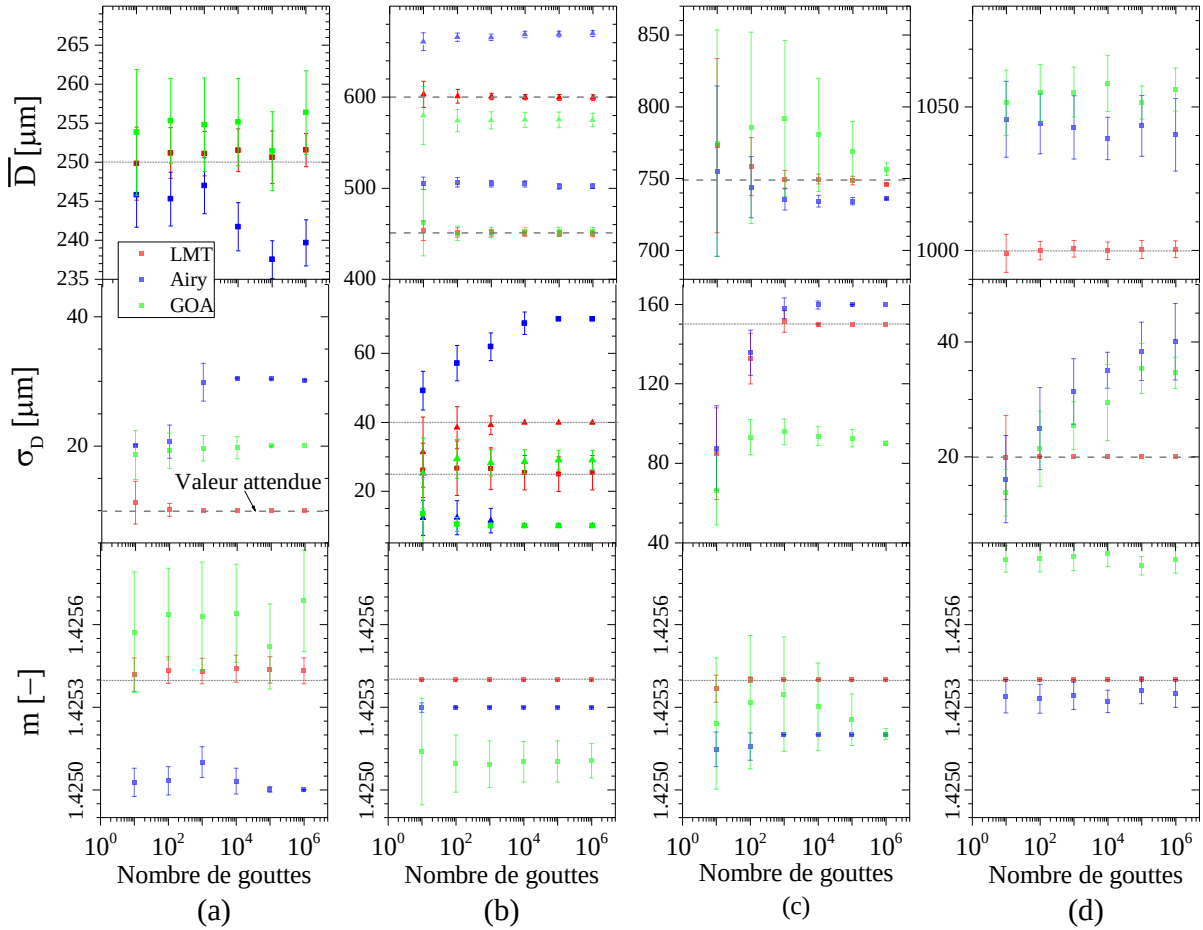
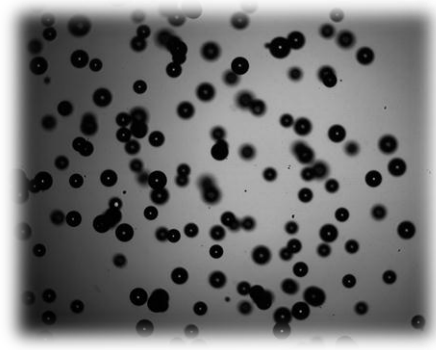


Figure 3-40 : Statistiques estimées à l'aide de la méthode de Monte Carlo pour des signaux synthétiques correspondant à des nuages composés d'un nombre croissant de gouttes (de 10 à 10^6) et de granulométries très différentes (voir les distributions de la Figure 3-39). Le calcul direct de l'AEC est réalisé uniquement avec la TLM. Les matrices utilisées pour l'inversion ont été calculées soit avec la TLM, soit la théorie d'Airy ou bien la GOA.

Avec la TLM et pour les cas testés, une centaine de gouttes suffisent à obtenir une estimation raisonnable des deux premiers moments de/des distribution(s) et de l'indice de réfraction. Quelques dizaines de milliers de gouttes permettent d'attendre la résolution maximale sur ces deux paramètres (dont la précision est alors limitée par les pas de calcul). La GOA se montre très supérieure à la théorie d'Airy uniquement dans le cas de la distribution bimodale. L'estimation de l'indice qu'elle permet est cependant assez décevante et peu compréhensible (hormis par l'étroitesse de la plage angulaire analysée).

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principaux montages optiques développés au cours de ces travaux de thèse, à savoir le montage principal de DAC et le montage d'ombroscopie pour l'obtention de mesures complémentaires des diamètres. La boucle fluide et les propriétés physico-chimiques des liquides utilisés ont également été introduites. Les méthodes de traitement des signaux et en particulier les méthodes d'inversion plus répandues et/ou utilisées dans ces travaux ont été détaillées, en comparant leurs avantages et inconvénients. Notre choix s'est porté sur les méthodes basées sur les moindres carrés, et elles ont été comparées à d'autres méthodes pour les inversions de signaux expérimentaux. Le chapitre suivant expose les résultats obtenus avec ces différentes méthodes et outils sur les gouttes en mouvement.



Chapitre 4 Résultats expérimentaux sur des gouttes en écoulement

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur des gouttes en écoulement, dans les deux configurations étudiées : gouttes uniques et nuages de gouttes. Les différentes méthodes d'inversion introduites dans le chapitre précédent sont appliquées et comparées entre elles sur des signaux expérimentaux. Suite à ces comparaisons, différentes approches permettant de réduire les temps de calcul sont également proposées. La répétitivité et la reproductibilité du système, pour chacune des deux configurations, sont également estimées. En fin de chapitre, des résultats préliminaires obtenus sur des bulles avec le même montage mais en configuration « diffusion critique » sont présentés.

4.1 Expériences sur des gouttes isolées

4.1.1 Conditions opératoires et exemples de signaux expérimentaux

Les neuf solutions de TPH-Marcol ont été analysées avec le dispositif décrit dans le Chapitre 3, pour différentes températures et gammes de taille. On rappelle que la proportion en Marcol dans les différentes solutions varie de 0 à 12%, par pas de 1,5%. La température de la phase continue est mesurée avant et après chaque acquisition, de telle sorte que l'abaque correspondant à cette température soit utilisé pour les inversions. Plus de 5700 gouttes ont été générées, par trains de gouttes, et traitées individuellement. Une image ombroscopique et un diagramme AEC typiques sont montrés sur la Figure 4-1.

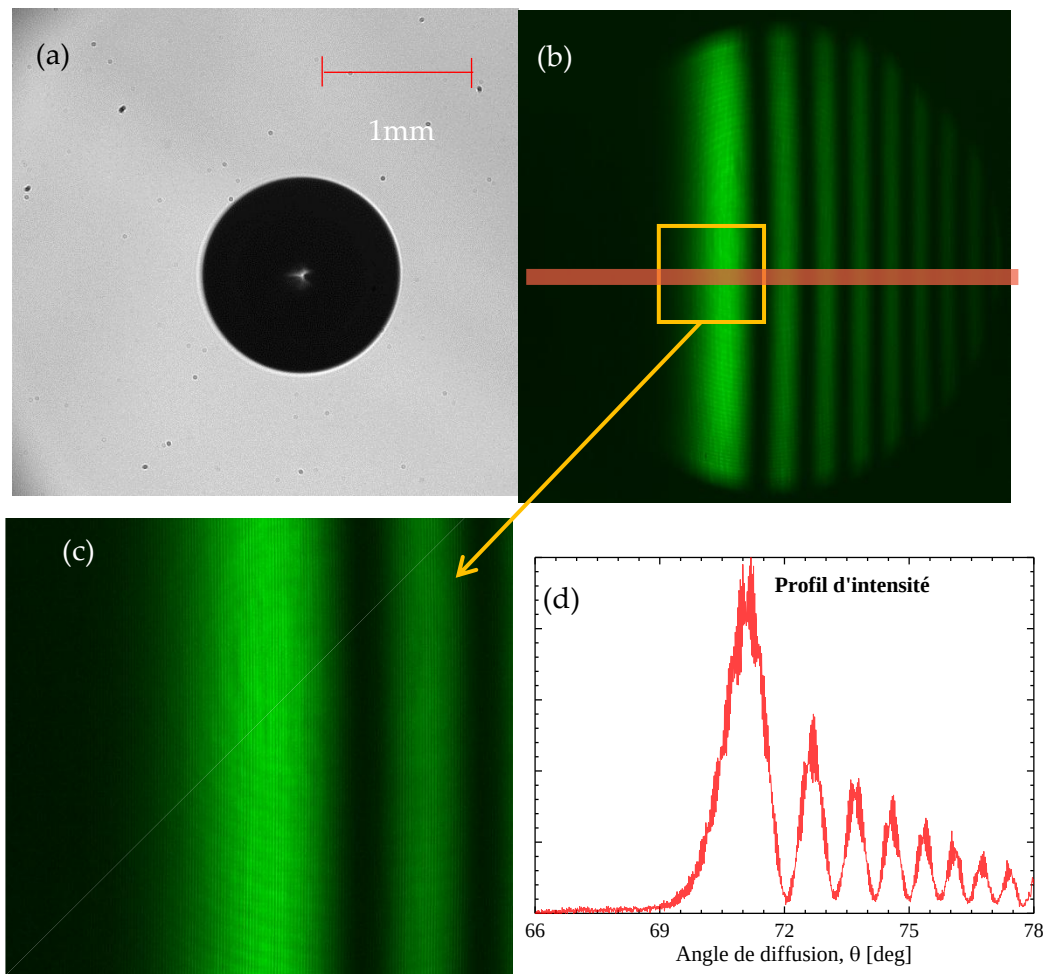


Figure 4-1 : Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC respectivement pour une goutte de TPH pur (d'indice de réfraction 1,4263 à 20°C) dans de l'eau et de diamètre 1,2mm ; (c) zoom mettant en évidence la structure de *ripple* ; (d) diagramme en intensité de l'AEC de (b).

Dans ce cas, la goutte de 1,2mm de diamètre contenait 0% de Marcol. Le zoom de la Figure 4-1 (c) met en évidence la structure de *ripple*⁷, que l'on peut également voir sur le diagramme AEC extrait en Figure 4-1 (d). La Figure 4-2 montre des AEC obtenus pour différents diamètres et différentes compositions de gouttes, ainsi que les images ombroscopiques associées. On peut remarquer que plus le diamètre augmente et plus la fréquence angulaire des franges augmente (les franges se « resserrent »).

De même, l'AEC se décale vers les grands angles lorsque la concentration en Marcol (et donc l'indice) de la goutte augmente, comme confirmé par l'étude numérique du Chapitre 2 (§ 2.3.2). On voit également que, d'une expérience à l'autre, le niveau de bruit de fond optique varie même si, d'une image à l'autre la puissance du laser et temps d'intégration de la caméra ne sont pas tout à fait identiques. De fait, à signal constant, le bruit de fond optique augmente avec les réflexions parasites dans la cuve (coins de la cuve) et la présence (même

⁷ Attention aux effets de Moiré liés à la résolution de l'écran ou de l'impression.

en quantité très faible) de diffuseurs dans le milieu continu (nano et microbulles, poussières, éventuellement des bactéries...).

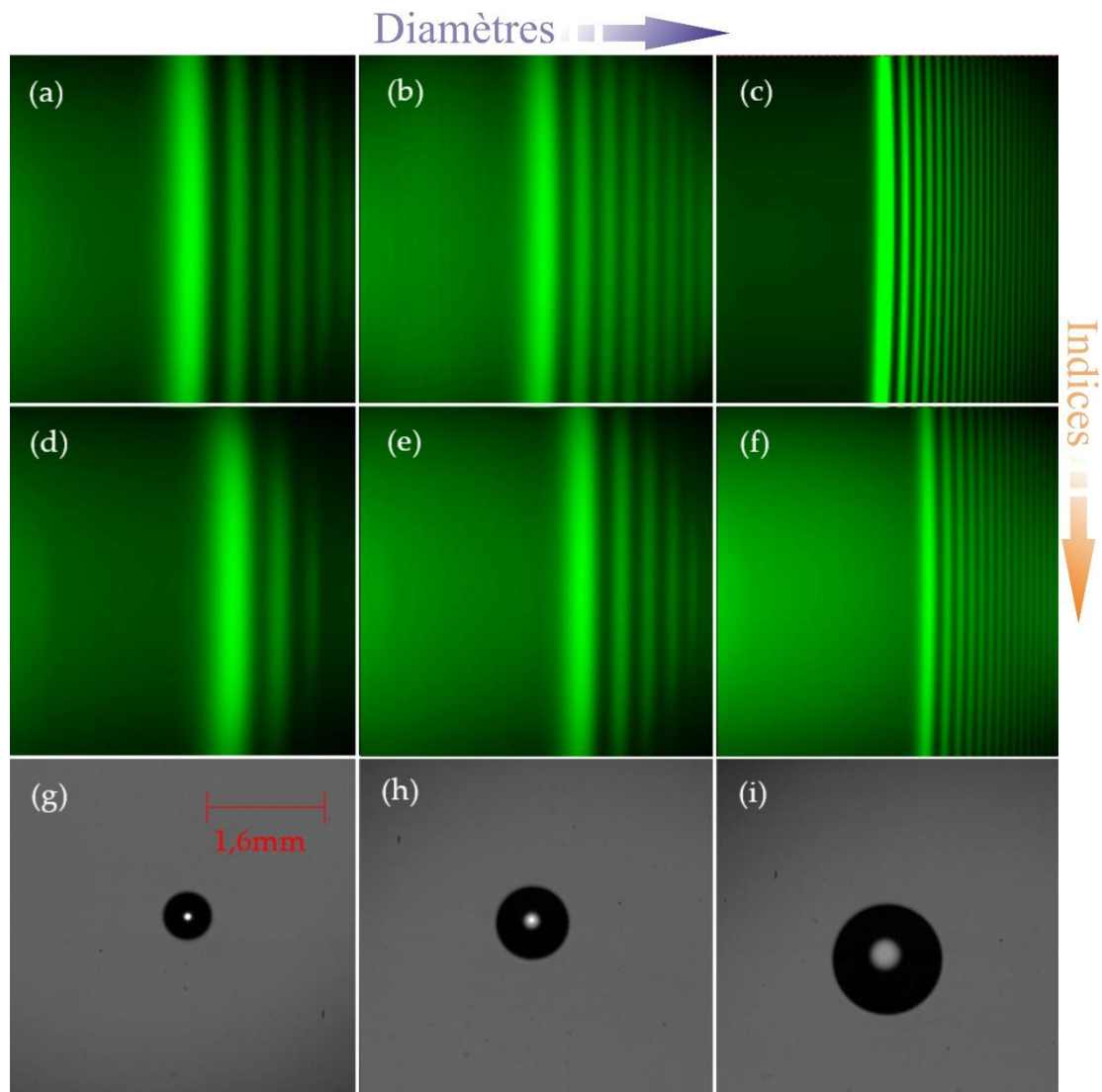


Figure 4-2 : AEC obtenus pour des gouttes de diamètre : (a, d) $700\mu\text{m}$, (b, e) $1000\mu\text{m}$ et (c, f) $1600\mu\text{m}$ composées respectivement de (a,b,c) 0% et (d,e,f) 12% de Marcol. (g, h, i) images ombroscopiques qui correspondent aux cas (d, e, f).

4.1.2 Méthode des moindres carrés

4.1.2.1 Utilisation de la méthode avec bases entières et minimum global

La Figure 4-3 (a) montre l'évolution de la norme du résidu calculée lors de l'inversion du diagramme AEC de la goutte de la Figure 4-1. Le minimum de cette surface permet d'identifier le couple diamètre-indice recherché. Les profils d'intensité des AEC expérimentaux et reconstruits correspondants concordent bien, voir la Figure 4-3 (b). On remarque cependant un léger décalage angulaire de la structure d'ondulation. Trois raisons principales peuvent expliquer cette observation. Premièrement, elle est forcément liée aux légers changements de la température du laboratoire (la base calculée avec la TLM est discrétisée par pas de 1°C). Deuxièmement, même si la linéarité et le grandissement du système

d'ombroscopie sont nécessairement limités, les plus grosses gouttes sont oblates avec un rapport d'aspect estimé de 0,992 au lieu de 1 (qui correspond à une goutte parfaitement sphérique) dans le cas présent. Or, on sait qu'une altération de la sphéricité des gouttes, même infime, provoque un changement dans la structure d'ondulation [120]. Troisièmement, l'hypothèse d'oscillations résiduelles des gouttes ne peut pas être totalement rejetée, même si ces oscillations n'ont pas été détectées par ombroscopie.

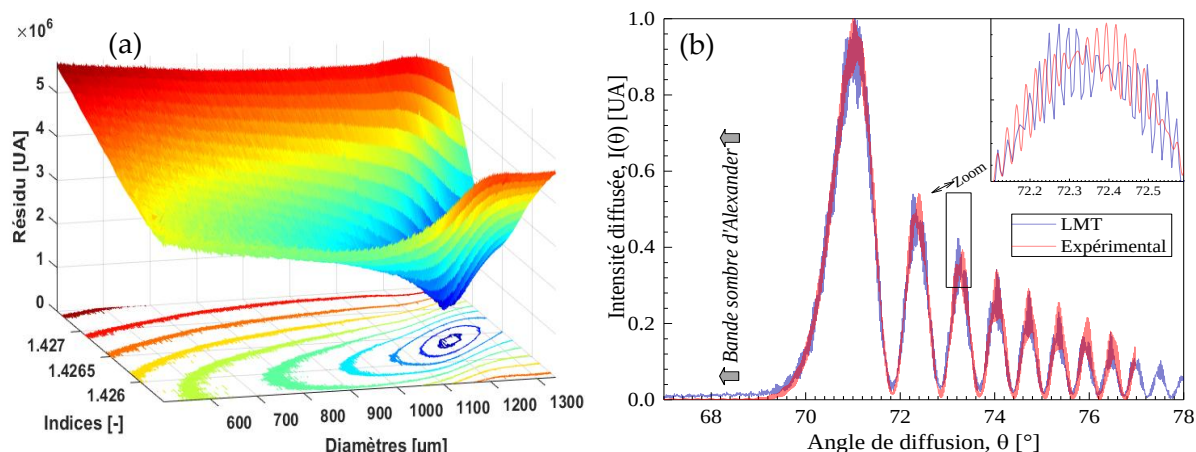


Figure 4-3 : (a) Norme des résidus de la méthode inverse. Son minimum identifie le couple solution recherché. (b) Diagramme AEC expérimental et reconstruit correspondant.

Dans tous les cas, le diamètre obtenu pour cette goutte, $D=1207\mu\text{m}$, concorde bien avec celui mesuré par ombroscopie, $D=1215\mu\text{m}$. En fait, les valeurs obtenues par diffractométrie sont dans l'incertitude de celles fournies par le système d'imagerie ombroscopique. Quant à l'indice de réfraction obtenu $m_2=1,4253$ par DAC, il concorde bien avec celui déduit avec le réfractomètre d'Abbe, $m_2=1,4248$. De même que pour la granulométrie, les valeurs obtenues par diffractométrie sont dans l'incertitude de celles fournies par le réfractomètre d'Abbe et de notre mesure de température.

Les résultats bruts et statistiques obtenus sur des trains de gouttes uniques, en utilisant la méthode d'inversion par moindres carrés, sont résumés dans les Figure 4-4. Ils correspondent à la mesure de 5700 gouttes de neuf compositions différentes. La Figure 4-4 (a) compare la taille des gouttes analysées par ombroscopie et DAC. On constate que la DAC fournit une bonne évaluation du diamètre des gouttes. L'accord global pour les diamètres est de 5%. La Figure 4-4 (a) compare l'indice de réfraction m_2 mesuré au réfractomètre et par DAC. On constate que la DAC fournit également une bonne évaluation de l'indice de réfraction (c.-à-d. de la composition) des gouttes. L'accord global pour l'indice de réfraction est de l'ordre de 4.10^{-4} , ce qui correspond à une erreur sur la température de moins de $1,1^\circ\text{C}$ et/ou de 0,8% sur l'estimation de la concentration en Marcol des gouttes. Sans prendre en compte le temps de calcul des abaques et de l'extraction de l'intensité des franges, les inversions sont relativement rapides (environ une minute par goutte et/ou train de gouttes si les AEC sont intégrés dans le temps).

Comme montré dans le chapitre précédent, dans le cas de signaux synthétiques le résidu minimum calculé par cette méthode d'inversion est clairement nul et le fond de la « vallée »

est profond. Dans le cas des diagrammes expérimentaux, ce fond de vallée est moins marqué, voir la Figure 4-3 (a). Ceci est, bien évidemment, une conséquence directe du bruit expérimental mais aussi très certainement un effet du *ripple*.

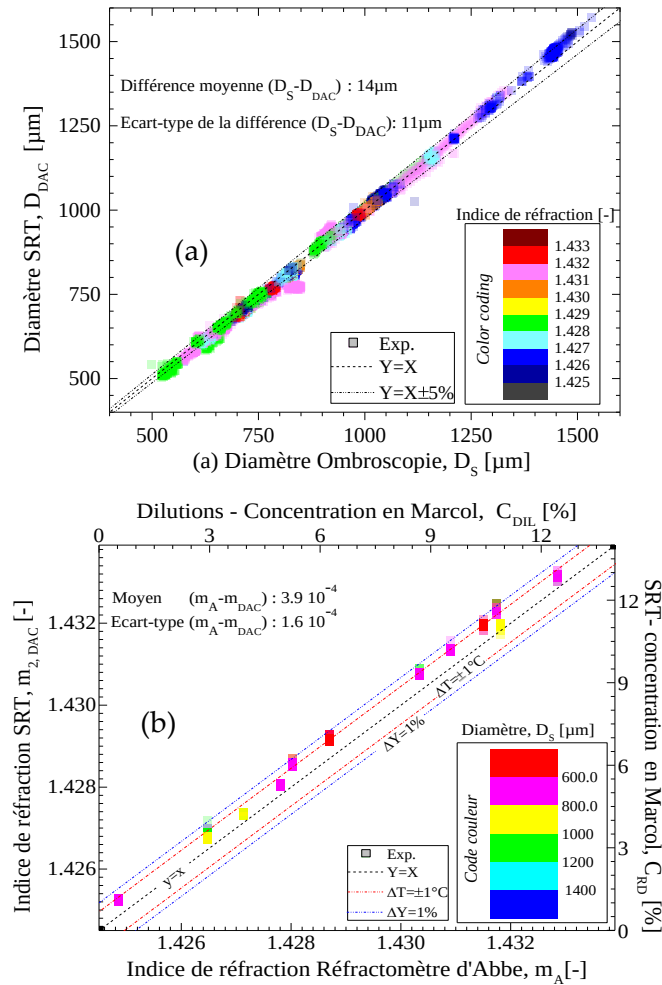


Figure 4-4 : Méthode des moindres carrés : (a) évolution du diamètre obtenu sur goutte unique en fonction du diamètre mesuré par ombroscopie ; (b) évolution de l'indice de réfraction obtenu par DAC en fonction de l'indice mesuré au réfractomètre d'Abbe. Les indices sont également convertis en concentrations de Marcol.

4.1.2.2 Amélioration de la précision de la méthode par interpolation des surfaces

Pour améliorer la localisation de ce minimum, différentes méthodes sont possibles. Nous en avons testé deux : interpolation du fond de la vallée sans et avec rotation des axes propres. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode de traitement d'image basée sur la projection de la surface de la Figure 4-3 (a) dans le plan indices-diamètres. Cette projection est donc considérée comme une image qui est ensuite binarisée avec un seuil tel que le voisinage du minimum apparaisse sous la forme d'une ellipse non tronquée par le domaine de calcul (Figure 4-5). Après une opération de morphologie mathématique de fermeture par un élément structurant (disque), un algorithme de traitement d'image permet de déterminer les axes principaux et le contour de cette ellipse. Tout ceci ne nécessite que quelques secondes de calcul sur un ordinateur classique avec un logiciel de traitement d'image courant (Matlab®).

A titre indicatif, la Figure 4-6 compare la zone du minimum avec et sans la rotation des axes propres de l'ellipse. Pour la détermination du diamètre (Figure 4-6 (a)), on observe une différence de $8\mu\text{m}$ entre les diamètres déterminés par les deux approximations. Quant aux indices, voir Figure 4-6 (b), la rotation des axes propres a une influence quasiment nulle dans la zone correspondant au minimum. Ceci est lié au fait que la valeur du coefficient directeur de l'axe propre correspondant aux indices est très élevée. Ainsi, la rotation peut être effectuée uniquement dans la direction des diamètres, ce qui permet une nouvelle détermination du diamètre et de l'indice.

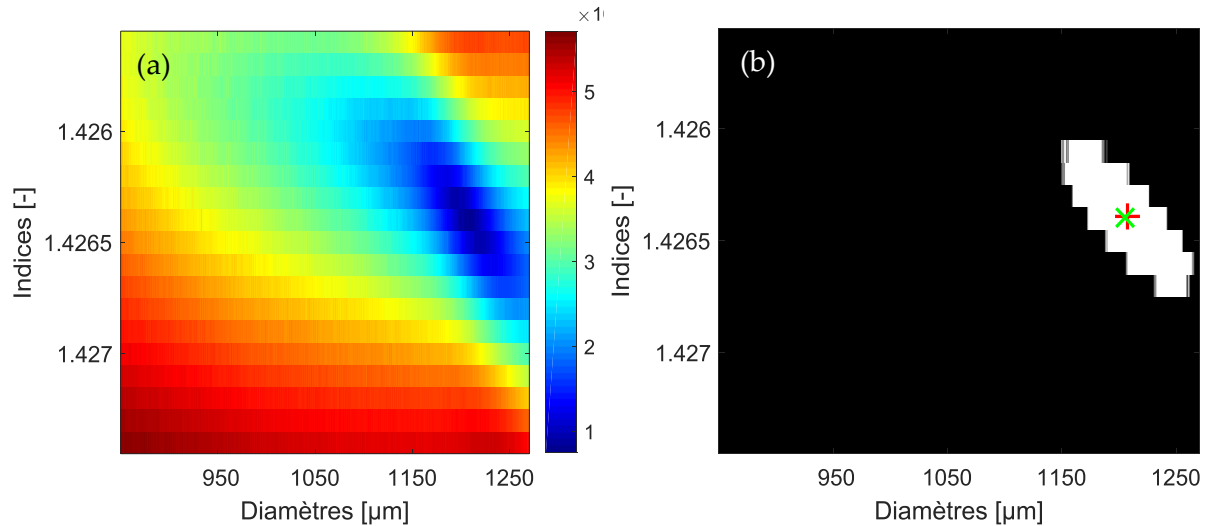


Figure 4-5 : (a) Projection de la surface obtenue après calcul de la norme des résidus ; (b) Image binarisée. La croix rouge indique le centre de l'ellipse et la croix verte le minimum absolu de la surface représentée en (a).

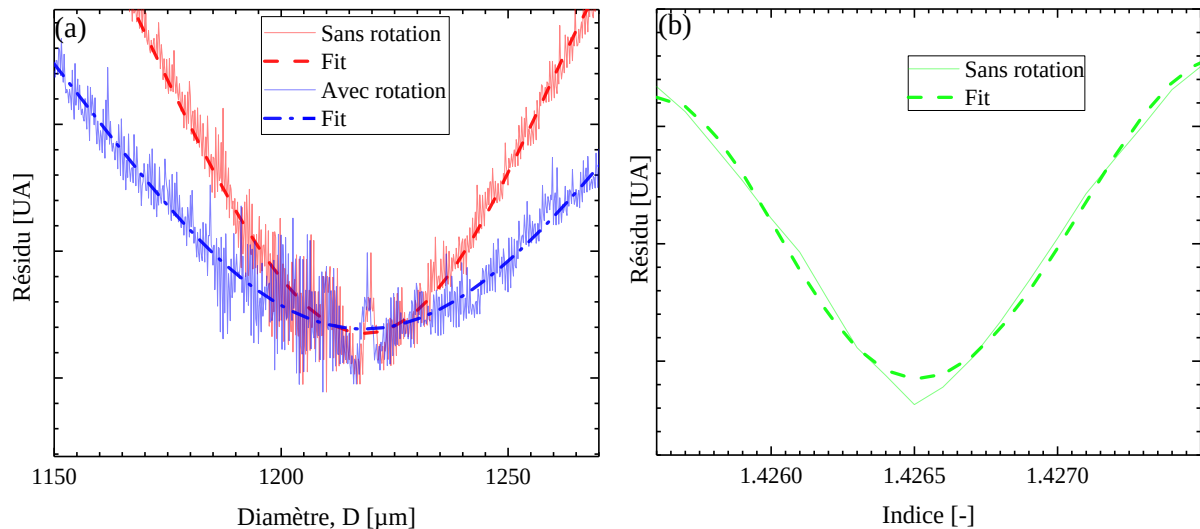


Figure 4-6 : Minimum de la cuvette. (a) Détermination du diamètre sans et avec rotation des axes propres ; (b) Détermination de l'indice sans rotation (la rotation n'a quasiment aucune influence pour les indices).

La Figure 4-7 synthétise les résultats obtenus par cette méthode et les compare aux résultats mesurés par ombroscopie et au réfractomètre d'Abbe. L'écart-moyen avec les diamètres mesurés par ombroscopie est de $13\mu\text{m}$, de même que l'écart-type. L'accord global sur les

diamètres reste de 5%. L'écart-type est moins bon que celui constaté en déterminant le minimum absolu de la surface. Ceci peut s'expliquer par le fait que les gouttes ayant des indices ou diamètres extrêmes génèrent des projections d'ellipses tronquées, ce qui fausse l'analyse d'image. Pour y remédier, il est tout à fait possible d'utiliser des bases comportant plus d'indices ou de diamètres. Cependant, dans la majorité des cas, les paramètres retrouvés se rapprochent fortement de ceux obtenus par ombroscopie. L'écart moyen et l'écart-type de cet écart entre indice déterminé par inversion et indice mesuré au réfractomètre d'Abbe est de $4,1 \cdot 10^{-4}$, soit des valeurs sensiblement égales à celles trouvées en utilisant la méthode des moindres carrés (à $2 \cdot 10^{-5}$ près). En conclusion, cette analyse détaillée du voisinage du minimum ne permet pas une amélioration notable des analyses AEC par rapport à la technique de référence (base entière et minimum de surface). Etant donné les incertitudes liées aux techniques dites de « référence » (ombroscopie et réfractométrie d'Abbe) et au contrôle en température du laboratoire, le minimum absolu de la surface semble suffisant pour caractériser le couple diamètre-indice solution.

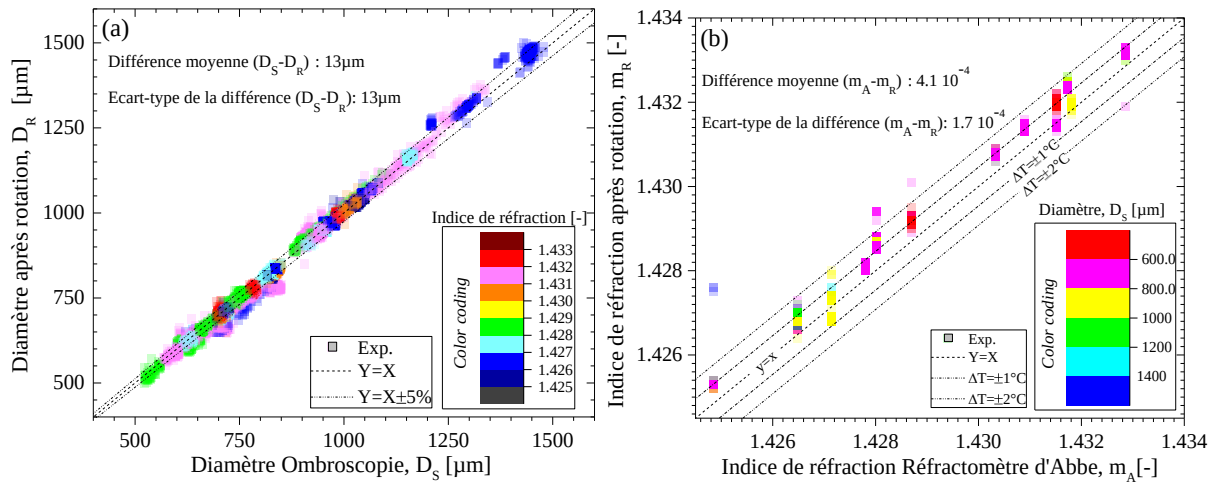


Figure 4-7 : Méthode d'approximation des surfaces. Résultats obtenus pour (a) le diamètre en comparaison avec les diamètres obtenus par ombroscopie ; (b) l'indice de réfraction en comparaison avec les indices mesurés au réfractomètre d'Abbe. Les indices sont également convertis en concentration de Marcol.

4.1.2.3 Amélioration du temps de calcul

Comme cela a été expliqué précédemment, les abaques des calculs TLM utilisés ici ont une précision élevée sur l'angle de diffusion ($2 \cdot 10^{-3}$ deg). Cela nécessite des temps de calcul importants pour les créer mais aussi pour les consulter. Leur stockage est également problématique (le temps de chargement en mémoire notamment). Une étude numérique a donc été réalisée pour évaluer l'influence du pas angulaire des diagrammes théoriques sur la résolution des mesures. Nous avons fait varier ce pas de $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$, $8 \cdot 10^{-2}$ à $2 \cdot 10^{-1}$ deg. La Figure 4-8 présente les statistiques obtenues pour trois trains de gouttes dont les compositions diffèrent. Dans chaque cas, la moyenne et l'écart-type sur le diamètre et l'indice sont donnés pour 150 gouttes. On peut remarquer que les diamètres retrouvés varient de moins de 0,8% avec le pas angulaire. Quant aux indices, la variation est inférieure à $2 \cdot 10^{-4}$. L'augmentation du pas angulaire induit un léger accroissement des écarts-types (jusqu'à

15 μm pour les diamètres et jusqu'à 9.10^{-5} pour les indices), mais ces derniers restent très acceptables. Lorsque le pas angulaire est divisé d'un facteur 100, les temps de calcul sont divisés par 38, ce qui est un facteur non négligeable quand on a beaucoup de données à inverser. L'effet de la taille des gouttes n'est pas manifeste ici. La conclusion de cette étude de sensibilité est qu'il est tout à fait possible de calculer des bases de dimension plus modestes et d'effectuer quelques calculs en ligne pour affiner la précision des mesures si nécessaire. De la même façon, on pourrait procéder à des analyses itératives avec un pas angulaire de plus en plus fin.

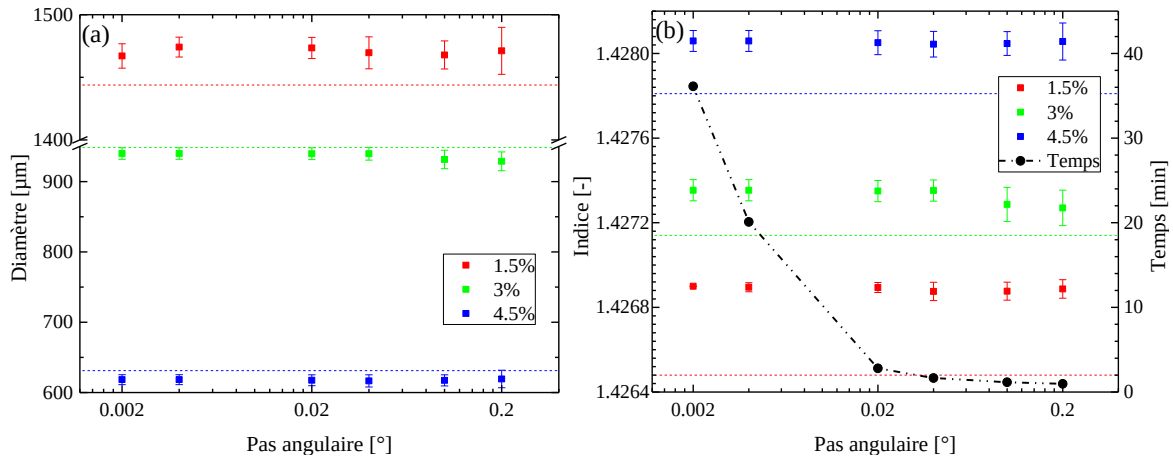
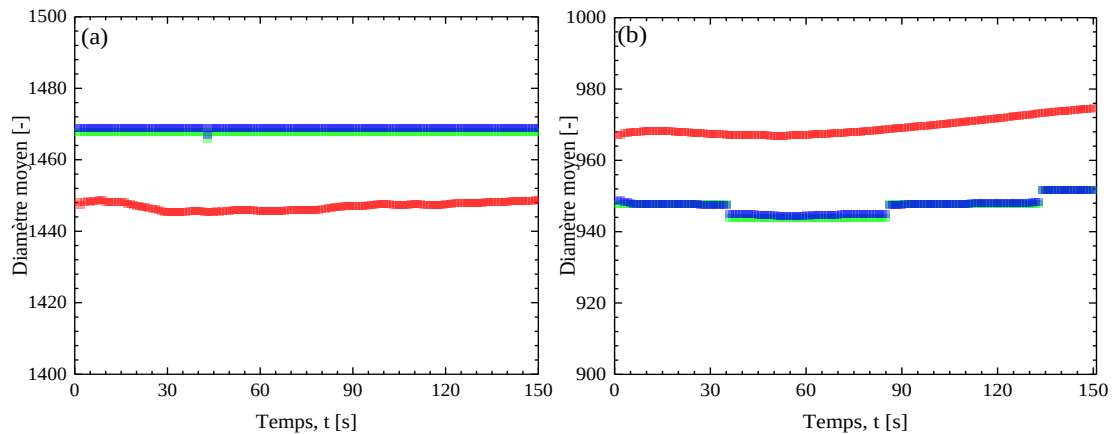


Figure 4-8 : Evolution (a) du diamètre moyen, (b) de l'indice moyen et du temps total de calcul pour l'inversion de gouttes uniques. Les pointillés indiquent les valeurs moyennes mesurées par ombroscopie et réfractométrie d'Abbe.

4.1.2.4 Estimation de la répétitivité et la reproductibilité

La répétitivité et la reproductibilité évaluées ici correspondent à celles de la chaîne totale : générateur de gouttes mais aussi systèmes optiques et méthodes d'analyse.



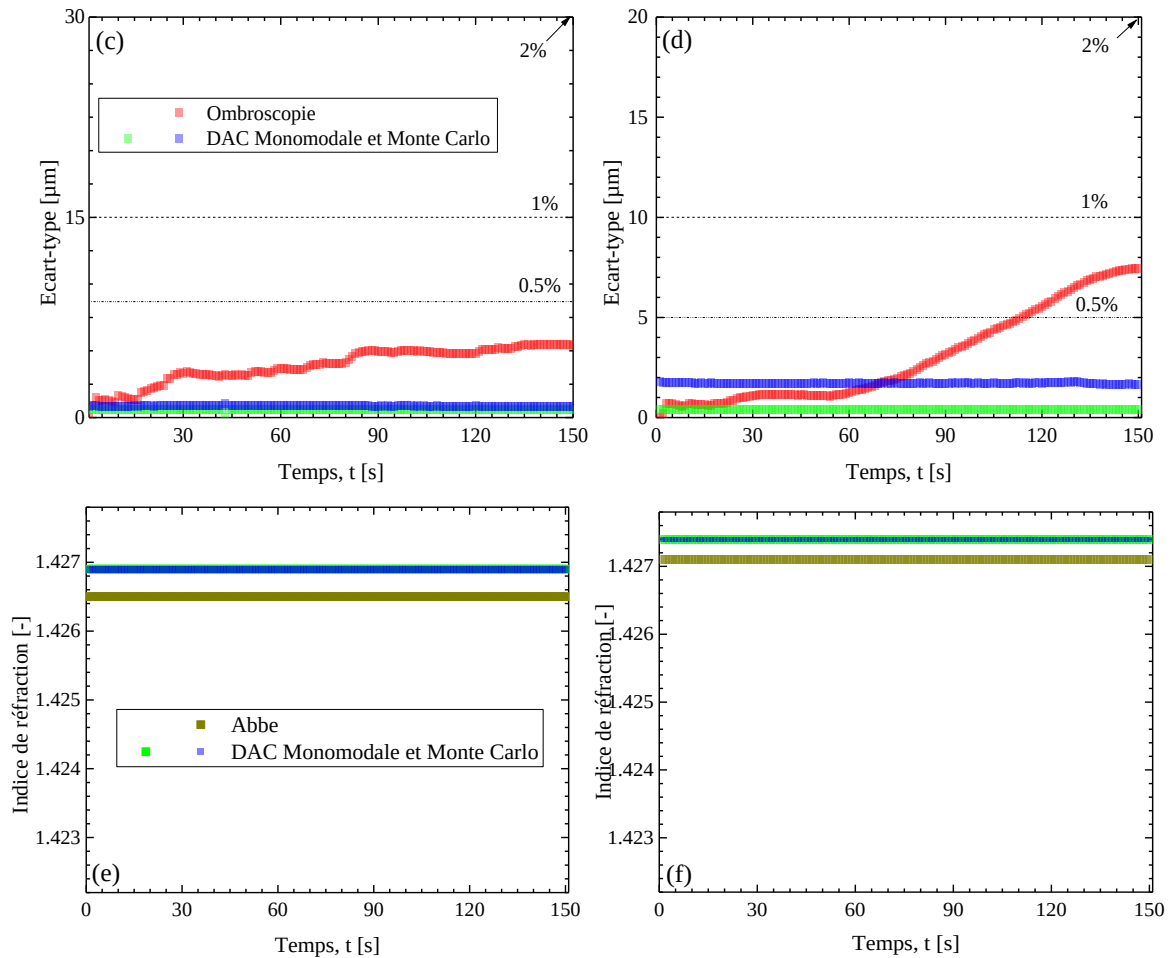


Figure 4-9 : Evolution du (a,b) diamètre, (c,d) de l'écart-type, et (e,f) de l'indice de réfraction pour deux trains de gouttes de gouttes uniques (a,c,e : solution à 1,5% et b,d,f : solution à 3%), données inversées en sommant progressivement les signaux AEC.

4.1.2.4.1 Répétitivité

La répétitivité au cours du temps a été testée sur différents trains de gouttes (une par seconde), sans changer de solution. A noter que notre traitement de chaque AEC est un peu particulier dans la mesure où nous le considérons comme produit par un nuage de gouttes. Pour chaque goutte on obtient ainsi une distribution des tailles les plus probables (avec une moyenne et un écart-type) et un indice. La Figure 4-9 représente l'évolution de ces paramètres en fonction du temps et pour des solutions contenant 1,5 et 3% de Marcol. L'accord est bon entre ombroscopie et DAC. On voit que le générateur de gouttes n'est pas parfaitement stable. Les mesures DAC sont discontinues du fait du pas de calcul des abaques et de la matrice réduite mais il faut bien regarder les échelles. Pour les diamètres par exemple, l'écart-type est de moins de 0,5%, c'est un résultat remarquable !

4.1.2.4.2 Reproductibilité

Concernant la reproductibilité, différents nuages ont été produits et analysés, en changeant les solutions (vidange, rechargement et dégazage du système d'injection). La Figure 4-10 compare les histogrammes obtenus pour ces différentes solutions et deux diamètres estimés à partir du débit moyen du fluide injecté. La bonne reproductibilité du système

d'injection, indépendamment de la solution étudiée, est validée. Ces résultats sont confirmés par les statistiques, voir également le Tableau 6.

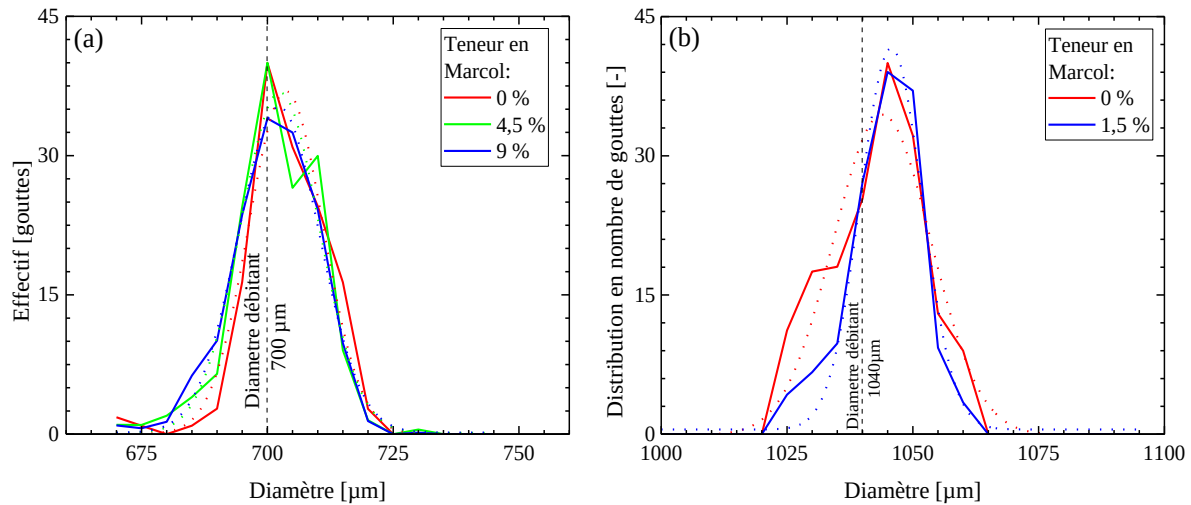


Figure 4-10 : Représentation du test de reproductibilité des mesures pour deux diamètres donnés (700 et 1040 μm) avec différentes solutions. Les statistiques correspondantes sont dans le Tableau 6.

Les courbes en pointillés représentent des fits gaussiens.

Tableau 6 : Diamètres mesurés [μm]

Diamètre attendu (débitant)	Solution 0%	Solution 4,5%	Solution 9%
700 μm	703,5 $\pm$ 8,2	700,0 $\pm$ 8,5	699,0 $\pm$ 7,8
	Solution 0%	Solution 1,5%	-
1040 μm	1041,2 $\pm$ 7,3	1045,7 $\pm$ 4,7	-

On peut donc considérer que, le système de génération de gouttes a une bonne reproductibilité, dans la gamme étudiée, c'est-à-dire des gouttes de faible viscosité (moins de 12% de Marcol) et dont le diamètre est inférieur à 1200 μm . Dans ce cas, la dispersion constatée sur les trains de gouttes reste inférieure à 2%. Au-delà de cette limite supérieure en viscosité et en taille, notre expérience montre que cette dispersion augmente rapidement.

4.1.3 Méthode d'inversion basée sur l'analyse fréquentielle du *ripple*

Cette méthode d'inversion ne peut pas être utilisée pour inverser les diagrammes de nuages de gouttes du fait de l'absence de *ripple* dans ce cas. Pour les gouttes isolées, elle présente l'avantage de proposer un traitement simple, rapide et robuste, c'est pourquoi nous l'avons évaluée, pour nos signaux, au cours de ce travail.

Les relations (64) et (65) relient le diamètre de la particule et son indice relatif (*via* les expressions de τ_{AEC} et θ_{AEC}) aux fréquences F_2 et F_3 ($F_3 = F_2 + F_{\text{Airy}}$) du spectre du diagramme AEC calculé par transformée de Fourier. A partir de ces relations, on obtient une relation linéaire entre le diamètre et la fréquence moyenne du *ripple* $F_{\text{ripple},0}$ (moyenne de F_2 et F_3) et une relation non linéaire entre l'indice relatif et $F_{\text{ripple},0}$ [deg^{-1}]:

$$D = \frac{2\lambda}{\cos \tau_{\text{AEC}}} \left(F_{\text{ripple},0} - \frac{\cos \theta_{\text{AEC}}}{2} \right) \quad (73)$$

Les relations (63) et (73) ont été employées et validées pour la caractérisation du diamètre de gouttes d'eau dans l'air [116], mais nous verrons qu'elles s'appliquent difficilement à nos conditions sans les modifier d'un facteur m_1 :

$$F_{\text{ripple},0} = \frac{D}{2\lambda} m_1 \left(\cos \tau_{\text{AEC}} + \cos \frac{\theta_{\text{AEC}}}{2} \right) \frac{\pi}{180} \quad (74)$$

En pratique, la dépendance de $F_{\text{ripple},0}$ avec l'indice de réfraction étant quasiment nulle, nous avons supposé connu ce paramètre et uniquement recherché à déterminer le diamètre. Pour améliorer la détection des deux fréquences F_2 et F_3 nous avons réalisé des moyennes de spectres. Cependant, la précision obtenue sur chaque fréquence reste limitée (de l'ordre de $\pm 0,2 \text{ deg}^{-1}$).

Cette expression est valable à la fois pour les gouttes d'huile dans de l'eau, mais également pour les gouttes d'eau dans de l'air, bien que l'on observe un léger décalage plus le diamètre de particule augmente. La Figure 4-11 compare les valeurs obtenues avec cette relation pour le cas huile-eau.

La Figure 4-12 (b) présente les transformées de Fourier des signaux AEC expérimentaux de la Figure 4-12 (a), avec et sans moyenne de spectres. A des fins de comparaison, les transformées de Fourier de diagrammes AEC théoriques de gouttes de différents diamètres sont représentés en Figure 4-13 (a). Plus le diamètre des gouttes diminue, plus les fréquences F_2 et F_3 se rapprochent l'une de l'autre, tout en se décalant vers la « fréquence » de base qui correspond à la structure d'Airy.

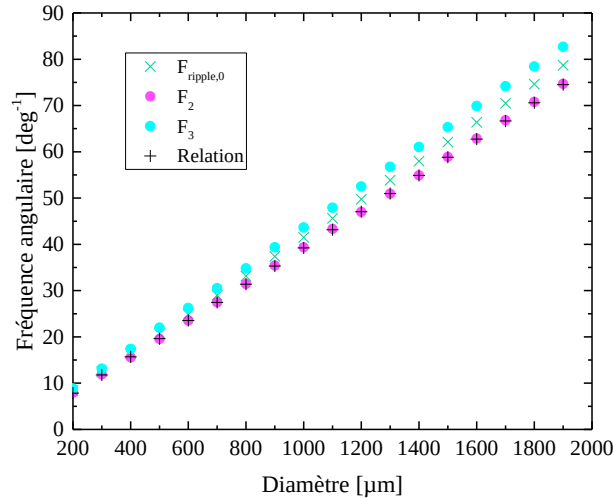


Figure 4-11 : Comparaisons entre les fréquences F_2 , F_3 , $F_{\text{ripple},0}$ pour une goutte d'huile dans de l'eau, les relations comparées sont celles déterminées à partir des diagrammes théoriques.

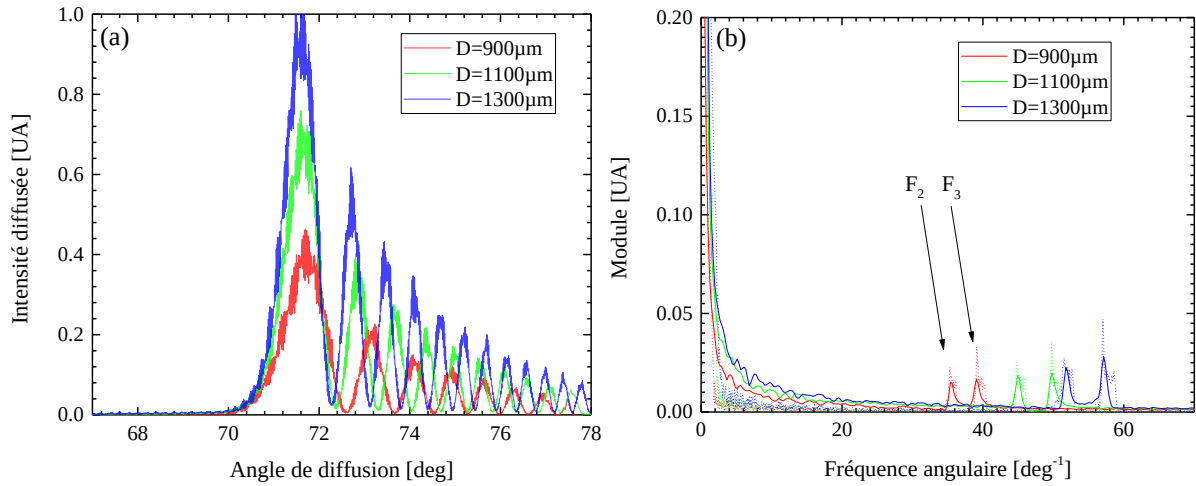


Figure 4-12 : (a) Exemple de signaux expérimentaux et (b) leurs transformées de Fourier sans et avec moyenne de spectres (traits pointillés/pleins).

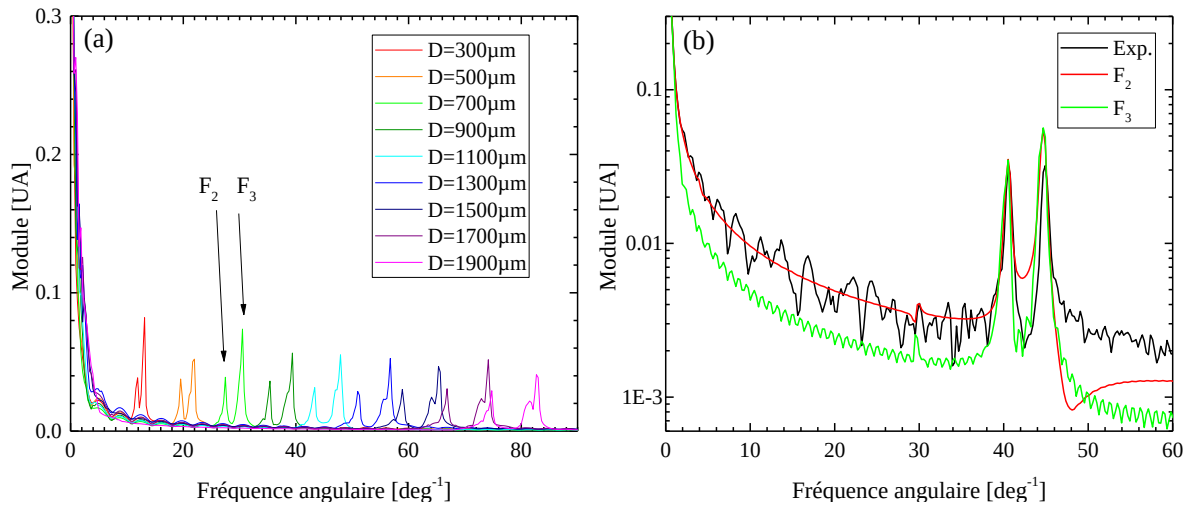


Figure 4-13 : (a) Exemples de transformées de Fourier de diagrammes théoriques (plage angulaire de 65 à 95deg et pas angulaire de 1.10^{-4}deg pour les calculs) ; (b) Comparaison d'un signal expérimental et de signaux théoriques dont les diamètres sont déterminés à partir des fréquences F_2 et F_3 du signal expérimental.

La Figure 4-13 (b) compare la transformée de Fourier d'un diagramme AEC expérimental avec celles des signaux théoriques qui correspondent aux diamètres déduits des fréquences F_2 et F_3 du signal expérimental et des relations de la Figure 4-14 (b), sur la plage angulaire 65, 65,002, ..., 77deg. Les deux pics se superposent assez bien, ce qui montre dans une certaine mesure la limite de la technique. Il est à noter que, comme le suggère la Figure 4-14 (a), plus le diamètre augmente, plus l'erreur commise sur sa détermination augmente.

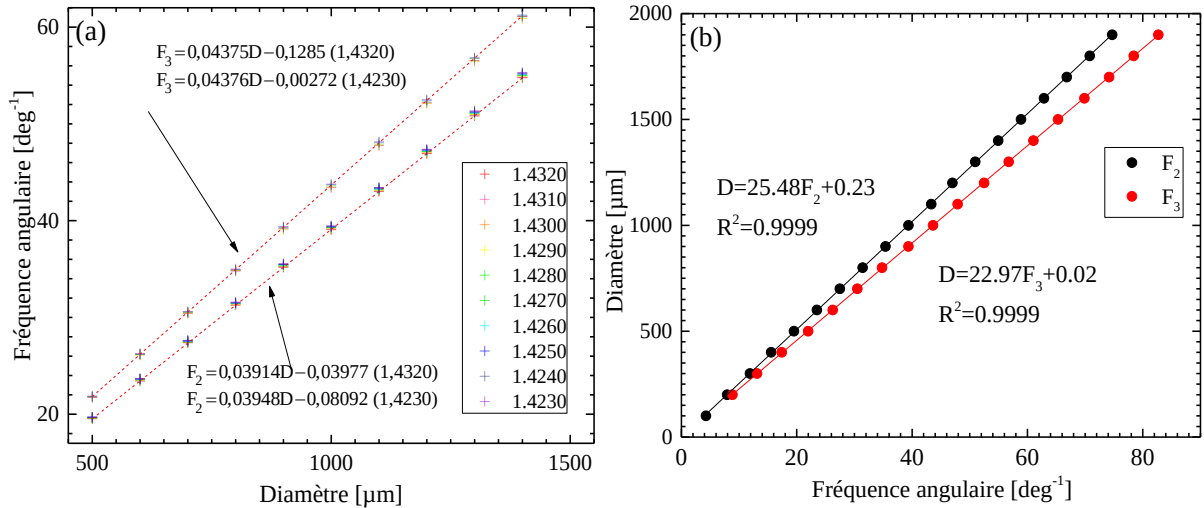


Figure 4-14 : Calculs TLM sur la plage angulaire de 65 à 95deg avec un pas angulaire de 1.10^{-4} deg. (a) Evolution des fréquences F_2 et F_3 en fonction du diamètre et pour différents indices ; (b) Estimation automatisée du diamètre à partir de l'analyse des fréquences F_2 et F_3 pour un indice $m_2=1,4270$.

L'évolution du diamètre en fonction de chacune des fréquences est représentée en Figure 4-15 (b) pour $m_2=1,4270$. Avec, pour les deux fréquences, une relation linéaire dont le coefficient de régression est supérieur à $R^2=0,9999$. Pour chaque diagramme expérimental, un diamètre a été calculé à partir des fréquences F_2 et F_3 en choisissant les paramètres obtenus à l'indice de réfraction 1,4270, voir la Figure 4-15. A noter que, pour certaines gouttes, les pics en fréquence étaient très difficilement détectables, de ce fait ces mesures ont été rejetées. Certains points, en dehors des droites $Y=X\pm 5\%$ correspondent à des spectres très bruités. On trouve des différences quasi identiques pour les deux fréquences, de l'ordre de $18\mu\text{m}$ pour les moyennes est $17\mu\text{m}$ pour les écarts-types. Mais les données sont bien plus dispersées qu'avec la méthode des moindres carrés (cf. Figure 4-4). Cette méthode d'analyse des spectres angulaires des AEC a néanmoins le mérite d'être quasi instantanée (quelques fractions de seconde). Elle peut, de ce fait constituer une étape préliminaire permettant d'obtenir une première estimation du diamètre et ainsi limiter les dimensions de la base interrogée avec la méthode basée sur les moindres carrés.

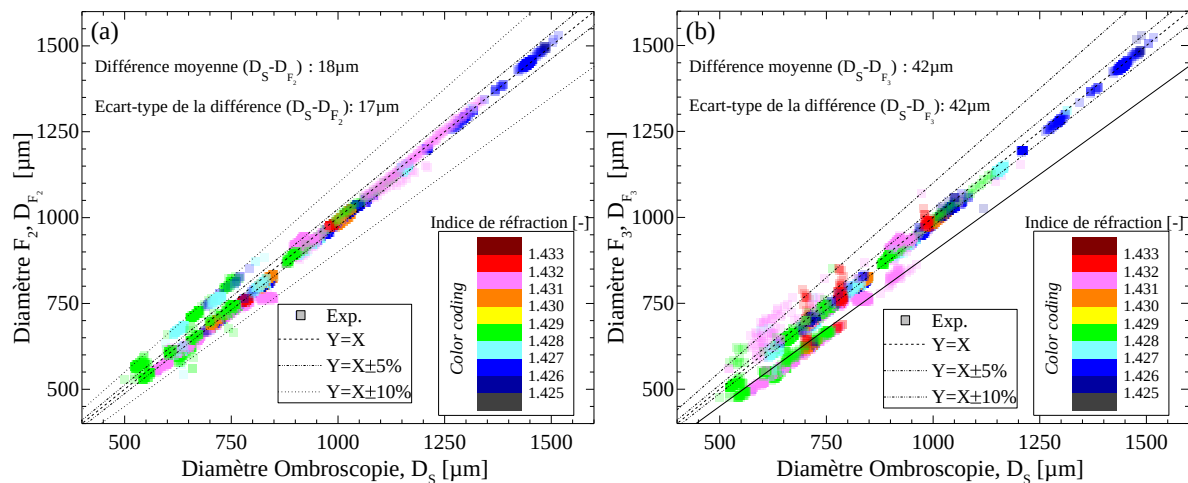


Figure 4-15 : Résultats expérimentaux sur gouttes individuelles. Diamètre estimé par l'analyse des fréquences du *ripple* en fonction du diamètre mesuré par ombroscopie pour (a) F_2 et (b) F_3 .

En conclusion, pour l'étude expérimentale de gouttes uniques, toutes les techniques d'analyse présentées ci-dessus donnent des résultats en bon accord avec ceux restitués par l'ombroscopie et la réfractométrie d'Abbe. Si la technique est utilisée uniquement à des fins granulométriques et que les gouttes ont des diamètres supérieurs à $100\mu\text{m}$, la méthode d'analyse des AEC basée sur l'évolution de la fréquence du *ripple* (et notamment la fréquence F_2) est toute indiquée. Elle est bien plus rapide et nécessite très peu de calculs TLM préliminaires pour déterminer les coefficients d'une droite. Pour plus de précision et si l'obtention d'une mesure d'indice précise est nécessaire, il faut bien évidemment utiliser la méthode des moindres carrés.

4.2 Expériences sur des nuages de gouttes

4.2.1 Conditions opératoires et exemples de signaux expérimentaux

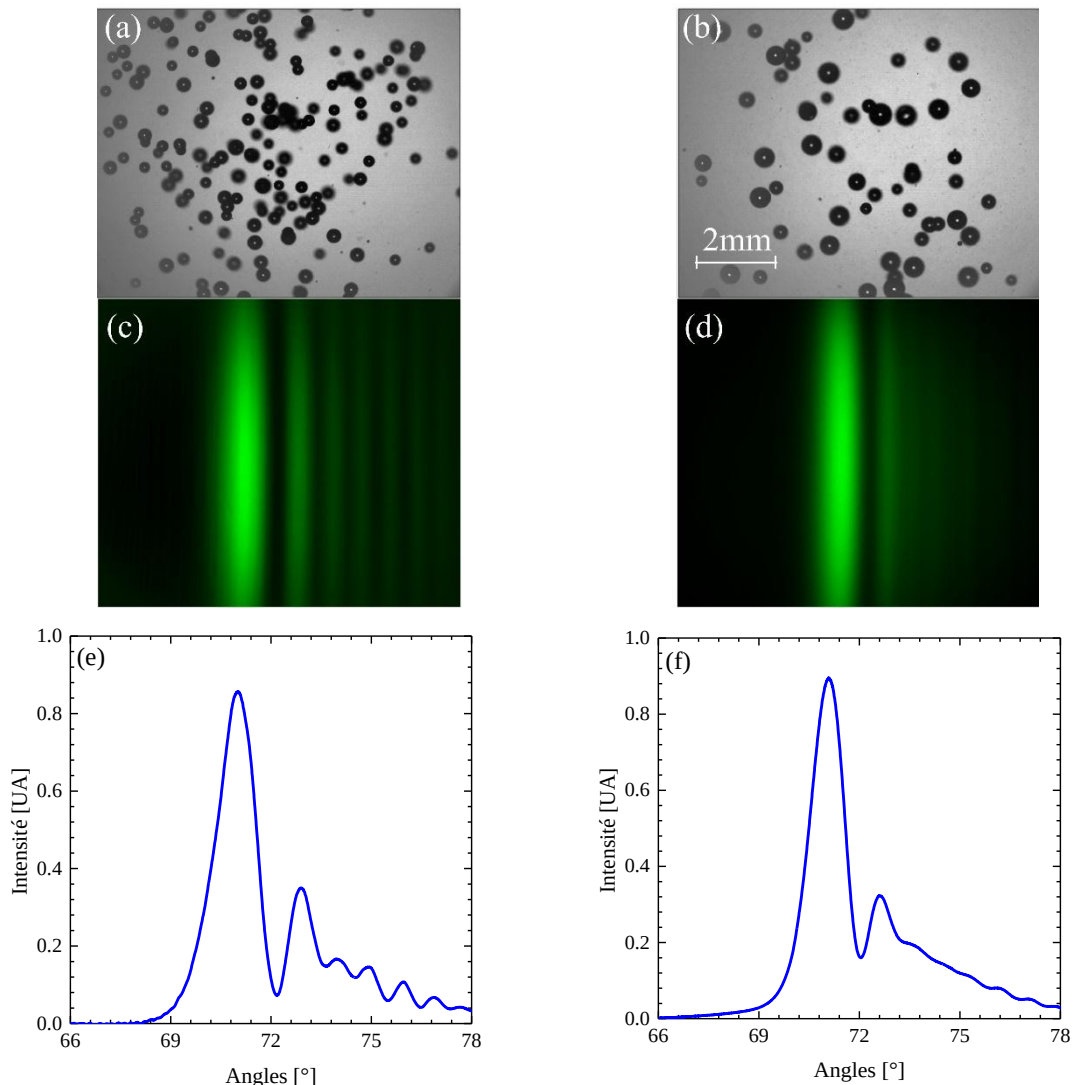


Figure 4-16 : (a,b) Images ombroscopiques de nuages de gouttes contenant respectivement 1,5% et 3% de Marcol, (b,c) champs diffusés dans le plan de Fourier de la lentille de collection et (e,f) profils AEC correspondants dans le plan équatorial. La granulométrie et l'indice moyen à $24,5^{\circ}\text{C}$ du nuage (a,c,e) sont de respectivement $530\pm 80\mu\text{m}$ et $m_2=1,4248$; $700\pm 170\mu\text{m}$ et $m_2=1,4255$ pour le nuage (b,d,f).

Les neuf solutions de TPH-Marcol ont également été analysées sous la forme de nuages. Malheureusement, du fait des limites du dispositif de génération des nuages, les diamètres moyens de différents nuages étaient relativement proches (500 à 700 μm) et il n'a pas été possible d'investiguer une large gamme de diamètres moyens. Pendant ces essais, nous avons également été confrontés à des variations de température plus conséquentes de la phase continue (entre 20 à 24°C), même si cette dernière était mesurée avant et après chaque acquisition de façon à choisir l'abaque le plus indiqué pour les inversions.

La Figure 4-16 montre (a-b) des images ombroscopiques de deux nuages typiques contenant respectivement 1,5 et 3% de Marcol, (c-d) les images dans le champ lointain des AEC correspondants et (e-f) leurs profils en intensité dans le plan de diffusion. La structure de *ripple* est totalement absente. On remarque également que, de manière fortuite, le nuage contenant 3% de Marcol est moins dense en gouttes que le nuage obtenu pour 1,5% de Marcol. Il semble plus polydisperse (nous verrons que les écarts-types relatifs respectifs sont de 15 et 24%), ce qui se manifeste par une perte de contraste accrue des franges - comme nous l'avions prédit numériquement dans le Chapitre 2.

4.2.2 Inversion algébrique directe (algorithme NNLSQ)

L'avantage de cette méthode d'inversion est qu'elle est assez rapide à mettre en œuvre (sous Matlab® notamment) comme dans son exécution. A titre indicatif, une inversion sur une base contenant 20 matrices réduites de pas en diamètre 10 μm et de pas angulaire 0,1deg prend moins d'une minute sous Matlab®. A noter que les comparaisons présentées dans ce qui suit n'intègrent pas la méthode de correction du volume de la technique ombroscopique (cf. § 3.2.3.2.2).

La Figure 4-17 (a) compare la distribution granulométrique mesurée par ombroscopie et celle obtenue par inversion avec la NNLSQ. On peut remarquer d'une part que la méthode d'inversion surestime légèrement le diamètre, et d'autre part qu'elle génère des gouttes (de l'ordre de 70 μm) non détectées par l'imagerie ombroscopique. La Figure 4-17 (b) présente le diagramme AEC d'un nuage et différentes reconstructions du diagramme AEC à partir des paramètres retrouvés par NNLSQ (pour la distribution granulométrique et l'indice de réfraction) ou mesurés au réfractomètre d'Abbe ou par le système d'imagerie ombroscopique. L'indice retrouvé par NNLSQ est correct vis-à-vis de la position de la première frange, cependant, le fait que la position de la deuxième frange du diagramme expérimental soit plus éloignée que pour les diagrammes reconstruits avec la distribution granulométrique de la NNLSQ confirme le fait que les diamètres soient surestimés.

La Figure 4-18 résume les résultats obtenus pour différents nuages. On remarque que l'écart entre indice retrouvé par NNLSQ et indice mesuré au réfractomètre d'Abbe est très faible ($1,6 \cdot 10^{-4}$). Cependant, cette méthode n'est pas stable vis-à-vis des distributions granulométriques. En effet, pour certains nuages, l'inversion fait apparaître des populations de gouttes « fantômes », souvent très petites (50 μm) et plus petites que celles détectées par ombroscopie, qui contribuent à augmenter selon toute vraisemblance de manière erronée les écarts-types relatifs de près de 20% par rapport à l'ombroscopie. Ces particules fantômes

résultent de la méthode inverse qui n'impose pas une régularisation suffisante à la solution [63, 75]. On peut également noter un léger décalage entre l'étalement des franges du diagramme expérimental et de celui reconstruit à partir des mesures obtenues par ombroscopie et au réfractomètre d'Abbe. Cela pourrait s'expliquer par des distributions granulométriques mesurées différentes.

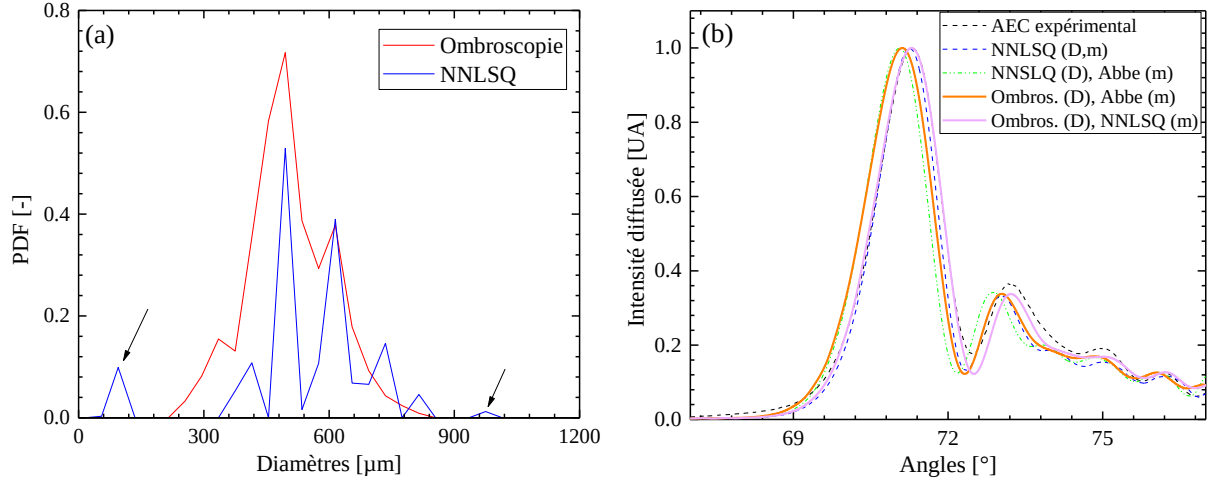


Figure 4-17 : Exemple de distribution granulométrique obtenue avec la méthode NNLSQ (sans régularisation autre que la positivité de la PDF) et (b) reconstructions du signal AEC à partir des paramètres estimés avec la méthode NNLSQ ou déduits par ombroscopie et réfractométrie d'Abbe.

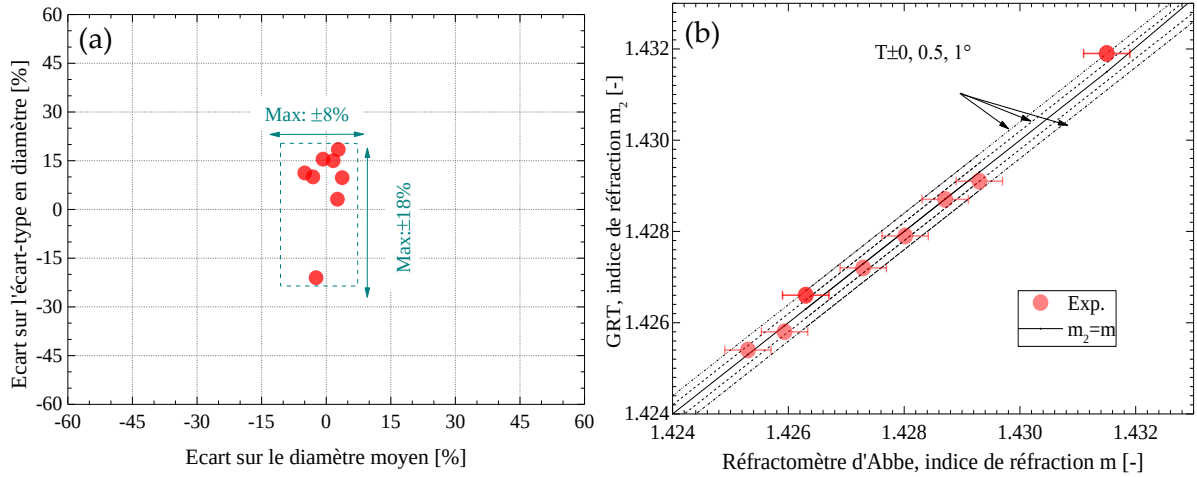


Figure 4-18 : Comparaison des résultats obtenus avec NNLSQ (sans correction du volume de mesure ombroscopique) : (a) différences sur les diamètres moyens et écarts-types ; (b) indices.

4.2.3 Méthode dite des moindres carrés

A titre d'exemple, la Figure 4-19 (a) compare le profil expérimental d'un nuage type à ceux reconstruits avec la méthode dite des moindres carrés pour trois cas : une distribution monomodale et une distribution bimodale dont les paramètres sont estimés, et une distribution déterminée par l'approche de Monte Carlo. La Figure 4-19 (b) montre l'évolution du résidu en fonction de l'indice. Avec les trois méthodes, le minimum est obtenu pour $m_2 = 1,4266$ alors que d'après le réfractomètre d'Abbe nous avons $m_2 = 1,4262$. La Figure 4-19 (c) montre les distributions granulométriques correspondantes ainsi que celle restituée par

l'analyse des images ombroscopiques (méthode d'analyse par double seuillage, pas de correction du volume de mesure). Globalement les résultats sont bons même si on note çà et là quelques différences marquées au niveau des histogrammes. La distribution granulométrique de ce nuage étant clairement bimodale, l'estimation reposant sur une hypothèse de distribution simplement normale ne donne bien évidemment pas de bons résultats.

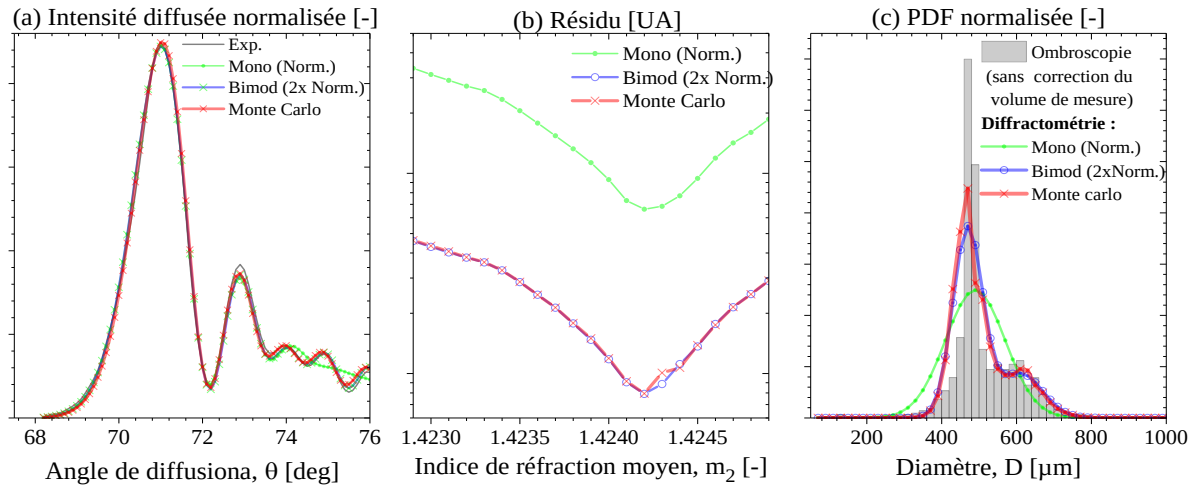


Figure 4-19 : (a) Diagrammes AEC expérimental et reconstruits pour un nuage type ; (b) évolution de la norme des résidus sur la plage d'indices choisis pour l'inversion ; (c) distributions granulométriques.

4.2.3.1 Comparaison avec l'ombroscopie (sans correction du volume de mesure)

Les différences entre les estimations des deux premiers moments statistiques des distributions et de l'indice sont comparées dans la Figure 4-20 pour différents nuages. A 5.10^{-4} près, l'indice de réfraction est correctement retrouvé, cela correspond à une différence de concentration en Marcol de 1% ou un écart en température de 1,4°C. La différence moyenne sur le diamètre moyen est faible (moins de 8%). Elle est en revanche de près de 20% sur l'écart type. Le meilleur accord est obtenu avec la méthode Monte Carlo, ce qui signifie que la solution (bruitée) qui est trouvée est plus réaliste que celle des distributions monomodale ou bimodale.

On peut noter que pour certains nuages, le diamètre retrouvé par inversion semble surestimé. Dans ce cas, on constate que l'ombroscopie semble avoir détecté une petite population de gouttes dont le diamètre est inférieur à 100μm, alors que la DAC ne détecte rien dans cette gamme de tailles. Dans l'état, la question de la nature de ces petites gouttes reste ouverte. S'agit-il réellement de gouttes de TPH-Marcol générées normalement par le dispositif d'injection ou bien des gouttes parasites (gouttes satellites) ou des particules (poussières) (Figure 4-19 (c)) ?

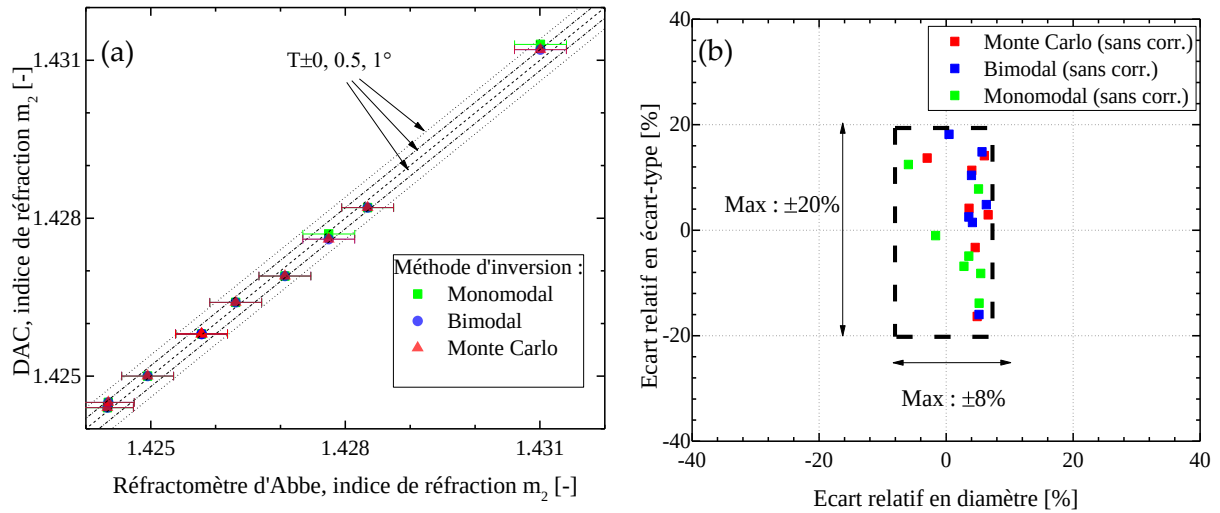
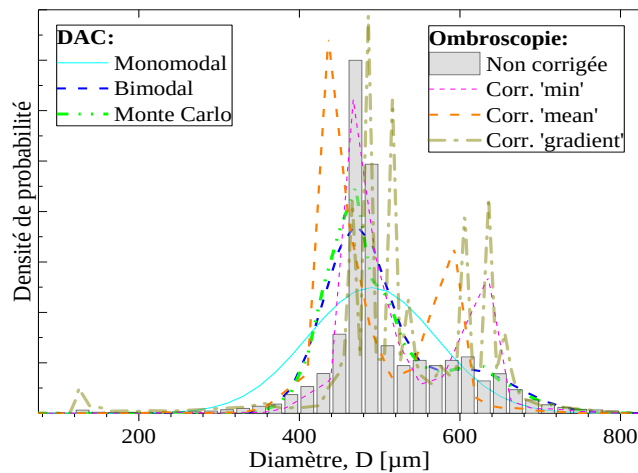


Figure 4-20 : Différences entre les estimations de (a) l'indice et (b) des deux premiers moments statistiques des distributions granulométriques obtenues sur nuages. Les mesures ombroscopiques ne sont pas corrigées du volume de mesure.

4.2.3.2 Comparaison avec l'ombroscopie (avec correction du volume de mesure)

Ici, les données expérimentales précédentes sont retraitées en prenant en compte la variation des dimensions du volume de mesure de la technique d'imagerie en transmission avec la taille des gouttes (cf. Chapitre 3). Les analyses des AEC restent inchangées par rapport aux résultats de la Figure 4-20. A titre d'exemple, la Figure 4-21 compare les distributions granulométriques pour un nuage dont le diamètre moyen et l'écart-type estimés sont donnés dans le Tableau 7. La correction du volume de mesure a pour effet d'augmenter la population de gouttes en proportion inverse de leur taille. Ainsi, les gouttes de diamètre inférieur à $200\mu\text{m}$ ont un poids relatif plus important après l'étape de correction (alors qu'elles sont quasi-invisibles dans la Figure 4-19 !). Tandis que la correction 'min' accroît le diamètre moyen de la distribution mesurée par ombroscopie et augmente son écart-type, la correction 'mean' baisse le diamètre moyen et augmente son écart-type.

Pour ce qui est de la correction basée sur le 'gradient', elle améliore de 2 à 4% l'accord des deux techniques optiques sur le diamètre moyen et l'écart-type, par rapport aux résultats sans correction. Dans tous les cas, la population n'est pas retrouvée par la méthode DAC, y compris en utilisant la méthode de Monte Carlo ou une distribution paramétrique trimodale (cas non représenté mais testé numériquement avec un incrément sur les poids de $1/30$). La Figure 4-22 compare les statistiques obtenues pour tous les nuages. Globalement, les méthodes de correction des données ombroscopiques tendent à accentuer les écarts avec les résultats de la DAC si des « gouttes » de moins $200\mu\text{m}$ sont présentes. Dans le cas contraire, elles améliorent de manière significative l'accord ombroscopie/DAC. A noter que les résultats obtenus sur l'indice sont, avec un écart de moins de 5.10^{-4} , quasi-identiques à ceux de la Figure 4-20 (a). De ce fait, ils ne sont pas présentés.



		Moments de la distribution [μm]	
		Moyenne	STD
DAC	Monomodale	482,0	89,9
	Bimodale	488,1	70,8
	Monte Carlo	487,9	70,1
Ombro.	Non corrigée	508,6	81,8
	Corr. 'min'	475,2	77,9
	Corr. 'mean'	444,5	72,0
	Corr. 'gradient'	496,1	82,5

Tableau 7 : Moments statistiques des distributions de la Figure 4-21

Figure 4-21 : Distributions granulométriques obtenues pour un nuage contenant 1,5% de Marcol. Technique DAC sur nuage et Ombroscopie sans et avec correction du volume de mesure pour $D > 200 \mu\text{m}$.

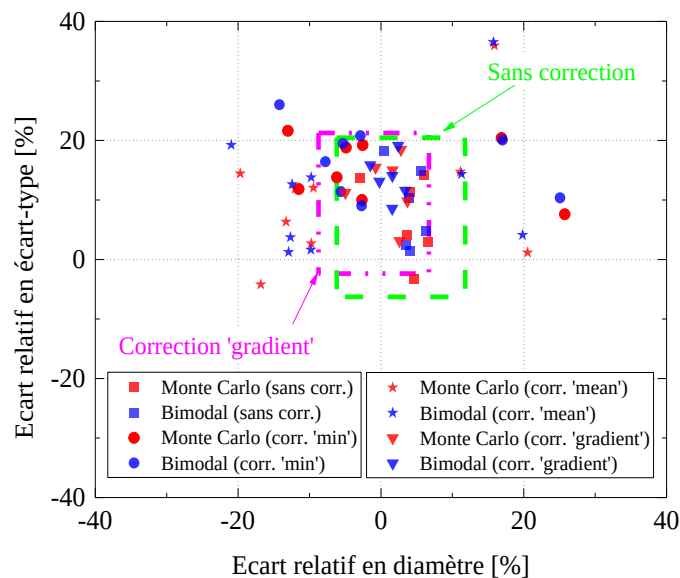


Figure 4-22 : Différences entre les estimations des deux premiers moments statistiques des distributions granulométriques obtenues sur des nuages de différentes compositions. Les mesures ombroscopiques sont corrigées du volume de mesure avec les méthodes 'min', 'mean', 'gradient'. Les résultats AEC restent inchangés par rapport à ceux de la Figure 4-21.

Le fait que la technique DAC ne semble pas détecter dans ce cas les populations de petites gouttes est difficile à expliquer. Dans l'état, nous n'avons que quelques hypothèses sur le sujet :

(i) En régime forcé, le nuage produit par le jet est spatialement très inhomogène et instable. Les deux techniques de mesure ayant des volumes de mesure assez différents, et notamment plus petit pour la DAC, on ne peut pas exclure que certaines gouttes ne passent pas dans les deux volumes de mesure. D'ailleurs, la technique ombroscopique elle-même ne détecte les petites particules que par intermittence. On notera également que leur poids statistique est très faible. Il est d'ailleurs mal estimé car dans une série de mesures on ne compte

que 0,7 à 2% de ces particules ! Ceci peut tout à fait expliquer que les méthodes de correction du volume de mesure fonctionnent mal pour cette classe de taille.

(ii) Par imagerie en transmission, une bulle, une goutte et même une particule plus ou moins sphérique sont très difficilement distinguables. Alors que pour la DAC ces particules sont totalement différentes. Les bulles par exemple ne produisent pas d'arc-en-ciel. On l'aura compris, nous n'excluons donc pas que la petite population puisse être en fait composée de bulles (dégazage, cavitation ?) ou même de poussières (dans l'image ombroscopique, une particule de 100 μ m ne correspond qu'à 14 pixels : impossible d'apprécier son état de surface).

(iii) La solution n'est pas unique et nos méthodes d'inversion ne convergent pas vers la solution optimale. Cette hypothèse est bien évidemment celle que nous privilégions. En effet, même sur des signaux synthétiques non bruités les résultats obtenus sont d'une précision limitée. L'amélioration de la résolution et la sensibilité des méthodes inverses fera partie des perspectives de ce travail.

4.2.3.3 Estimation de la répétitivité et la reproductibilité

4.2.3.3.1 Répétitivité et intégration temporelle

La Figure 4-23 montre l'évolution des paramètres mesurés pour (a, c, e) différents nuages au cours du temps (chaque nuage contient tout au plus quelques dizaines de gouttes) et lorsque l'on (b, d, f) analyse les AEC cumulés de ces nuages (ce qui revient à augmenter graduellement la statistique). Dans chaque cas, le diamètre moyen, l'écart-type et l'indice de réfraction sont comparés aux valeurs dites de référence. Comme toujours, l'estimation de l'indice de réfraction est très robuste, même pour un petit nombre de gouttes (l'écart n'est ici que de $\pm 2.10^{-4}$).

Les paramètres granulométriques sont quant à eux bien plus sensibles au nombre d'échantillons pour la statistique (optique). Le diamètre moyen tend à se stabiliser (écart de moins de 5%) à partir du cumul des 25 premiers AEC alors que pour le second moment de la distribution, il faut 75 AEC pour atteindre un écart de moins de 10%. Cette étude expérimentale confirme ce que nous avons montré numériquement et qui est un résultat mathématique bien connu. Pour diminuer les fluctuations (ou l'intervalle de confiance) sur les paramètres de la distribution, il faut que le nombre de gouttes (échantillon) soit suffisant. Ceci est d'autant plus vrai qu'il s'agit ici d'un problème inverse très sensible au bruit statistique et expérimental.

Résultats expérimentaux sur des gouttes en écoulement

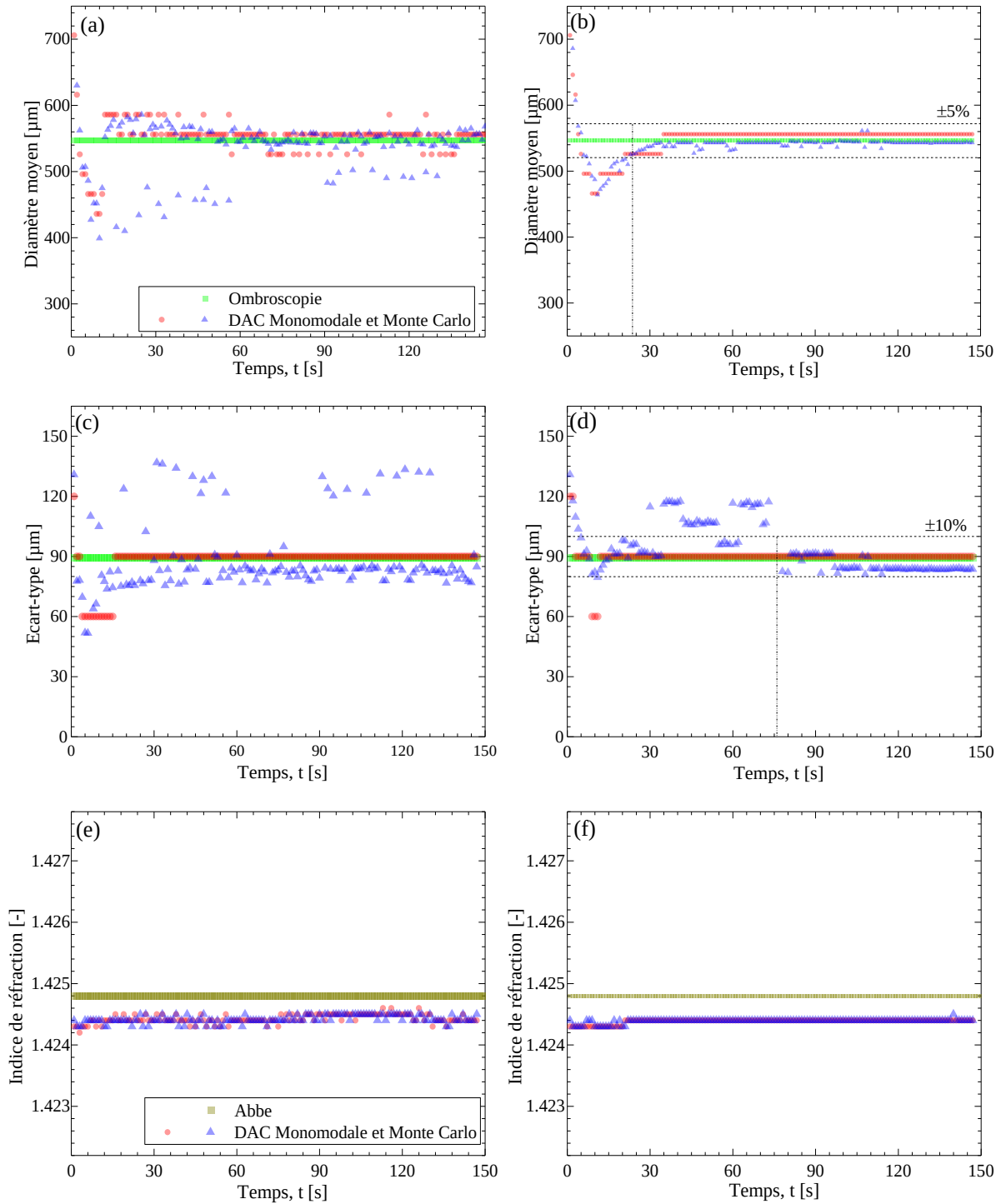


Figure 4-23 : Evolution du (a,b) diamètre moyen et (c,d) l'écart-type, de (e,f) l'indice de réfraction pour des (a,c,e) nuages ponctuels et (b,d,f) nuages cumulés.

4.2.3.3.2 Reproductibilité

A fort débit, la reproductibilité du système d'injection est trop faible pour réaliser une étude de sensibilité. On peut toutefois remarquer que la plupart des nuages ont des caractéristiques communes (bimodaux, avec modes situés autour de 400 et 600 μm).

4.3 Diffractométrie à l'angle critique

Comme nous l'avons indiqué au début de ce manuscrit un (i) diffractomètre arc-en-ciel est en tout point similaire à un (ii) diffractomètre vers l'avant ou (iii) un diffractomètre à l'angle critique (DC). Seul le phénomène de diffraction sous-jacent change : (i) caustique de type pli liée à un angle de déviation limite, (ii) discontinuité d'indice au bord de la particule et (iii) caustique faible liée à une condition de réflexion totale. De même, nous avons évoqué le fait que le procédé d'extraction pouvait être réalisé indépendamment en phase aqueuse continue ou en phase organique continue. Dans cette dernière configuration nous sommes alors en présence d'un écoulement de particules dont l'indice est inférieur à l'unité (par exemple gouttes aqueuses dans milieu composé de TPH). Du point de vue optique il s'agit donc de « bulles » qui ne produisent pas d'arc-en-ciel mais un diagramme critique très caractéristique [63, 87, 88, 92, 93, 110]. Dans ce qui suit, nous exposons des résultats qui montrent que notre montage optique et les outils numériques développés pour l'analyse de l'AEC s'appliquent directement à cette situation. Notre système peut fonctionner comme un diffractomètre à l'angle critique et ainsi caractériser des écoulements à bulles au sens optique du terme.

4.3.1 Montage expérimental

Pour des raisons pratiques et de démonstration, pour ce test la phase dispersée était simplement composée de bulles d'air en ascension dans de l'eau. L'optique de détection a été déplacée de telle sorte que son angle avec le faisceau laser soit égal à l'angle de diffusion critique (83deg). Les étapes de calibration angulaire sont identiques à la DAC. Le grandissement de la voie ombroscopique a été augmenté (1,55 $\mu\text{m}/\text{pix}$) pour le réduire le champ d'observation de cette dernière. La température était mesurée pour chaque acquisition. Nous nous sommes concentrés sur les diamètres car l'indice de l'air est supposé constant dans cette étude.

4.3.2 Expériences sur des bulles isolées

Différents trains de bulles ont donc été analysés dans des conditions expérimentales similaires aux études sur la DAC. La Figure 4-24 montre un exemple d'image ombroscopique (a) et de diagramme critique pour une bulle de 600 μm de diamètre. La technique d'inversion utilisée ici est la méthode des moindres carrés. La Figure 4-25 montre, comme pour la DAC, (a) l'évolution du résidu avec le diamètre et l'indice, et (b) une comparaison des profils expérimental et reconstruits correspondants. On remarque que le contraste des franges de diffusion critique est plus faible que celui des franges d'Airy de l'AEC. De même, le résidu évolue très peu avec l'indice, ce qui confirme notre précédente remarque sur le sujet.

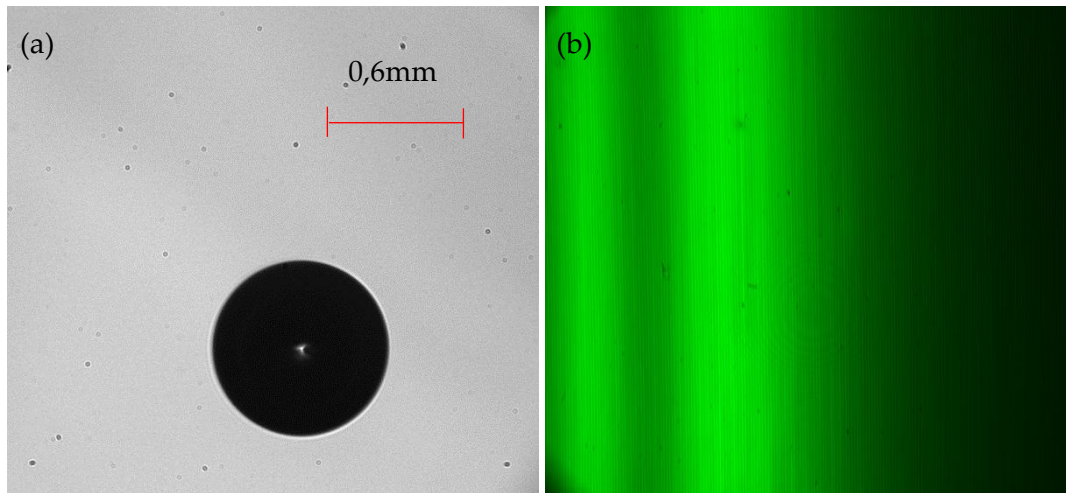


Figure 4-24 : Etude de bulles uniques par diffusion critique : (a) image en transmission d'une bulle d'air de 600µm en ascension dans l'eau et (b) diagramme critique correspondant.

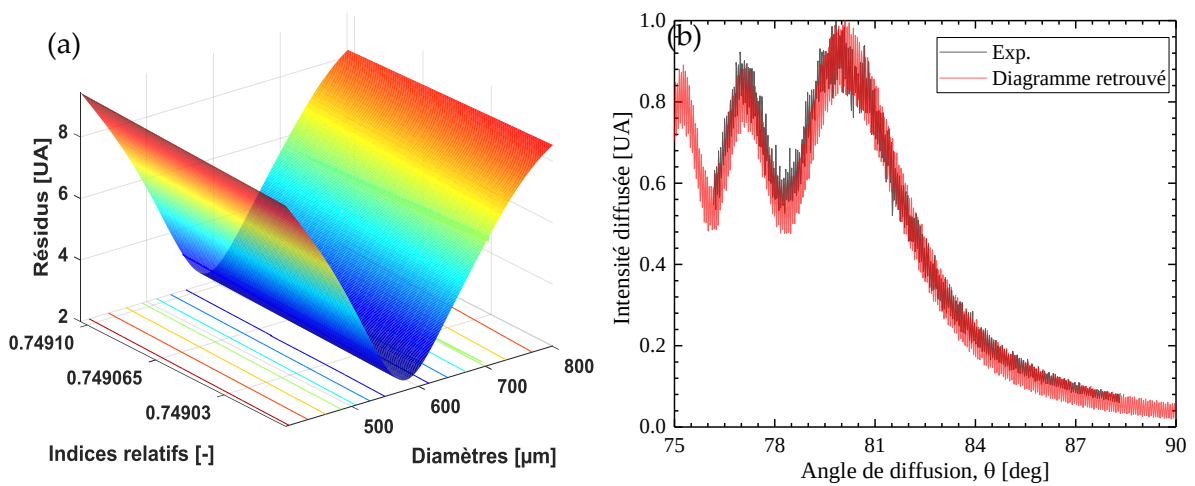


Figure 4-25 : (a) Evolution du résidu avec le diamètre et l'indice pour la goutte de la Figure 4-24 ; (b) comparaison des diagrammes expérimental et reconstruit.

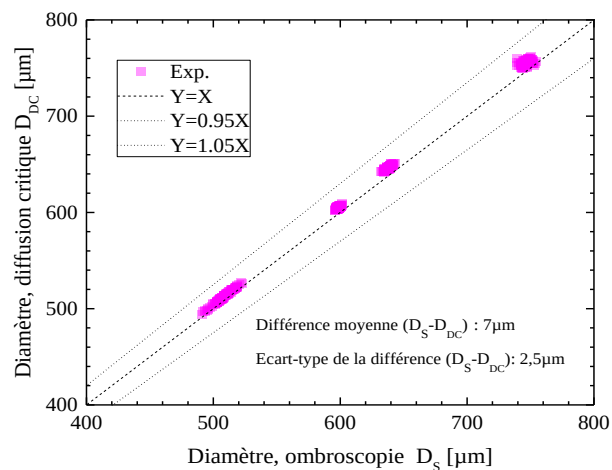


Figure 4-26 Diamètres obtenus sur bulles individuelles : diffusion critique versus ombroscopie.

Les résultats obtenus pour différents trains de bulles d'air dans des conditions isothermes sont comparés dans la Figure 4-26. Ils indiquent une très bonne corrélation entre les diamètres mesurés par diffusion critique et ombroscopie. La différence moyenne est de $7\mu\text{m}$ et la différence sur l'écart-type de $2,5\mu\text{m}$. A titre indicatif, la valeur moyenne obtenue pour l'indice est de $m_2=1,0035$.

4.3.3 Expériences sur des nuages de bulles

Différents nuages de bulles monodisperses et polydisperses de même composition ont aussi été caractérisés. Pour ces essais, le grandissement du système ombroscopique a été réduit ($5,29\mu\text{m}/\text{pix}$).

Un exemple d'image obtenue par ombroscopie est montré en Figure 4-27 (a), tandis que le diagramme de diffusion critique associé est donné dans la Figure 4-27 (b). La Figure 4-28 (a) compare les histogrammes obtenus dans le cas d'un nuage plutôt monodisperse. L'accord est bon même si on note un petit décalage qui pourrait être lié à un léger problème de calibration d'un des deux systèmes. Les deux premiers moments de la distribution granulométrique mesurée par ombroscopie sont égaux à $560,2\mu\text{m}$ et $14,7\mu\text{m}$, alors que l'on trouve $532,8\mu\text{m}$ et $10,2\mu\text{m}$ avec la diffusion critique.

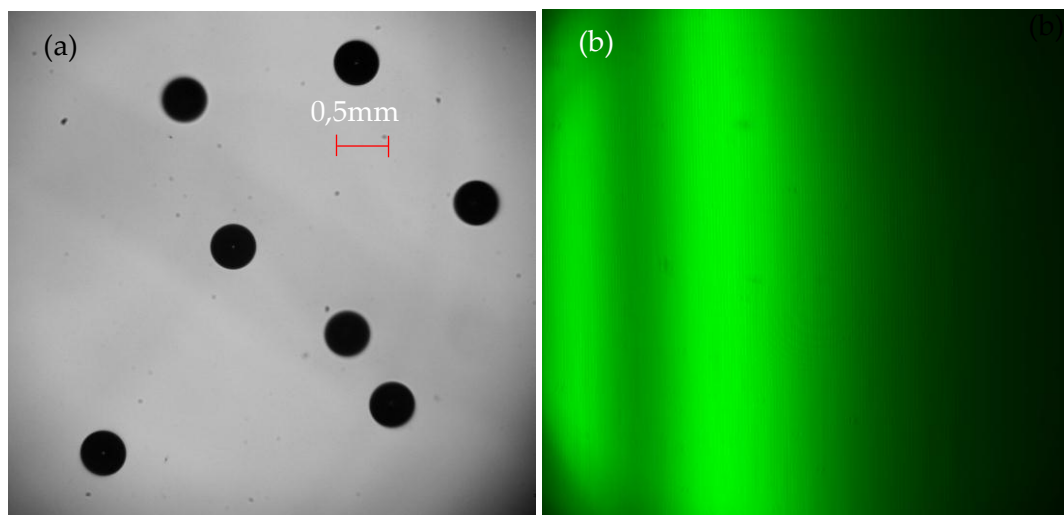


Figure 4-27 Etude par diffusion critique d'un nuage de bulles d'air, de diamètre moyen $560\mu\text{m}$ et d'écart-type $14,7\mu\text{m}$, en ascension dans de l'eau : (a) image type obtenue par ombroscopie et (b) diagramme critique correspondant.

La Figure 4-28 (c-d) montre des résultats typiques obtenus dans le cas d'un nuage polydisperse et même bimodal. Dans ce cas l'ombroscopie nous donne $283,6$ et $135,9\mu\text{m}$ pour les moments du premier mode et $715,0$ et $48,6$ pour le second avec un poids de $0,76$ pour le premier mode. La diffusion critique restitue $286,0$ et $20,1\mu\text{m}$ pour le premier mode, $686,1$ et $20,2\mu\text{m}$ pour le second avec un poids du premier mode égal à $0,65$ (en bimodal). Comme on peut le voir, si les résultats sont en bon accord, la diffusion critique semble sous-estimer la dispersion du premier mode (vers les plus petites bulles). Nous n'avons pas d'autres explications que celles avancées pour la DAC excepté que, comme on peut le voir sur la Figure 4-28 (c), la plage angulaire observée ici est très limitée et décalée au regard de l'évolution du dia-

gramme de diffusion critique. En effet, on ne distingue que deux franges brillantes alors que nous cherchons à caractériser deux populations de gouttes ! Clairement, les caractéristiques du système optique n'étaient pas optimisées [63]. A terme, pour augmenter la résolution, il faudrait augmenter le champ d'observation du système de détection et le recentrer sur la partie du diagramme qui est riche en informations (autour de $\theta \sim 78^\circ$).

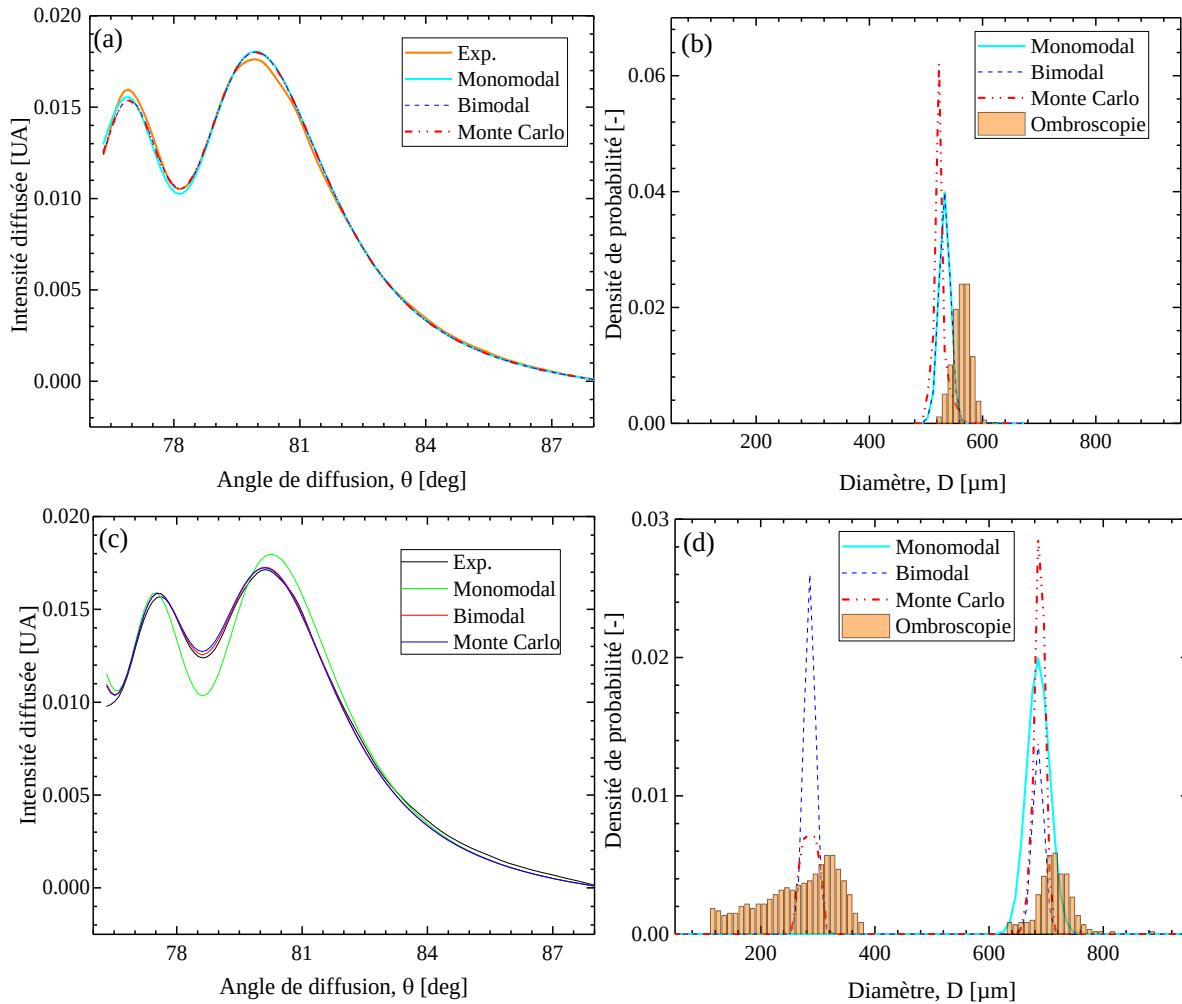


Figure 4-28 Exemples de résultats obtenus avec la diffusion critique sur nuages de bulles : (a,c) diagrammes critiques expérimentaux et reconstruits ; (b,d) distributions granulométriques obtenues par diffusion critique et ombroscopie (non corrigée du volume de mesure).

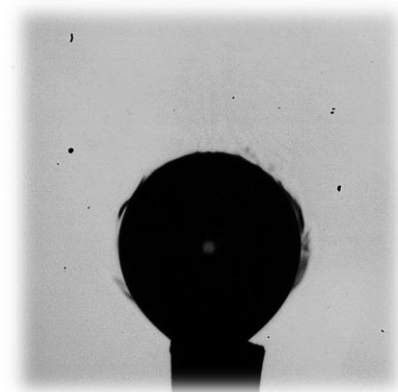
4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à évaluer de manière expérimentale la précision et la répétabilité de la technique DAC pour la caractérisation de la composition et la granulométrie de gouttes en écoulement.

Que ce soit sous la forme de trains ou de nuages de gouttes, la précision obtenue sur l'indice de réfraction des gouttes de TPH-Marcol en ascension dans de l'eau varie de 1.10^{-4} à 4.10^{-4} suivant que la température de la phase continue est plus ou moins bien contrôlée. Ceci correspond à une résolution sur la composition en Marcol des gouttes de l'ordre de 0,2 à 0,8%. Cette résolution est suffisante pour réaliser des études d'extraction ou de mélange.

Pour les diamètres de gouttes individuelles, la résolution de la technique DAC est supérieure à notre évaluation de l'incertitude de la technique considérée comme de référence (Ombroscopie) : 5%. Nous avons essayé de réaliser quelques tests de répétitivité et reproductibilité mais ceux-ci se sont révélés peu concluants essentiellement en raison de l'instabilité de notre système d'injection des gouttes. Pour les nuages, la résolution de la technique DAC dépend étroitement de la complexité de la distribution granulométrie recherchée (monomodale et étroite à très polydisperse et multimodale). Ceci est bien évidemment lié aux capacités de la méthode inverse. Celle qui donne les meilleurs résultats est celle que nous avons qualifiée de méthode des « moindres carrés ». Il s'agit en fait d'une méthode d'estimation de paramètres avec distribution paramétrique imposée. Le calcul des abaques théoriques avec la TLM nécessite beaucoup de ressources informatiques avant de pouvoir réaliser une inversion. Ceci est clairement un obstacle si l'on change fréquemment de couples de fluides. Le développement d'une méthode itérative couplant calculs semi-analytiques et calculs TLM sur un ordinateur multiprocesseurs pourrait être une solution (voir par exemple [75]). Dans le cas des gouttes uniques, nous avons montré que l'analyse fréquentielle de la structure d'ondulation permettait d'obtenir une première estimation du diamètre à très faible coût (abaques et analyse en ligne) et ainsi initialiser une méthode itérative.

Après l'analyse de gouttes homogènes mais mobiles, nous passons dans le chapitre qui suit à l'étude de gouttes sessiles inhomogènes soumises à un gradient de concentration.



Chapitre 5 Etude de l'extraction sur goutte sessile

Ce chapitre porte sur l'étude numérique puis expérimentale des transferts d'une phase à l'autre. Nous traitons tout d'abord du choix des fluides, puis du phénomène de diffusion « moléculaire » et de sa modélisation avec différentes hypothèses. Les profils de concentration et d'indice prédits par les quatre modèles de diffusion développés sont ensuite comparés. Nous décrivons ensuite brièvement le modèle de diffusion électromagnétique utilisé pour simuler les AEC correspondants, puis la méthode inverse mise au point pour déterminer les constantes et paramètres du problème. Le montage expérimental est ensuite décrit. Il est construit autour d'une goutte sessile et le triplet fluide : acétone (espèce extraite), toluène et eau.

5.1 Problématique

Lors du procédé PUREX, les espèces mises en jeu dans les colonnes d'extraction liquide-liquide sont le TBP/TPH, l'eau, les produits de fission, les actinides mineurs et les produits d'intérêt à extraire (uranium ou plutonium). Ces derniers sont extraits vers la phase organique qui peut tout aussi bien constituer la phase continue (mode de fonctionnement dit FOC ou fonctionnement **o**rganique **c**ontinu) que la phase dispersée (mode de fonctionnement dit FAC, fonctionnement **a**queux **c**ontinu). L'extraction des molécules provoque des variations de concentrations au sein des deux phases et donc des variations d'indice de réfraction (§ 5.2.2). La caractérisation de ces gradients d'indice doit nous permettre de déterminer la cinétique des transferts et par là même les constantes de diffusion encore mal connues.

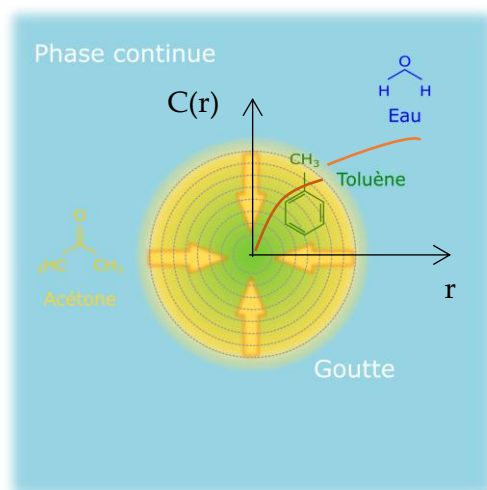


Figure 5-1 : Représentation de la diffusion des molécules d'acétone (voir plus loin) depuis la phase continue externe (eau) au sein de la goutte (phase dispersée composée de toluène). A l'interface, le profil de concentration est discontinu.

5.2 Hypothèses et choix des fluides

Pour des raisons évidentes, des fluides radioactifs n'ont pu être utilisés lors des expériences. Des simulations réalisées avec des fluides proches de ceux utilisés lors du retraitement ont néanmoins été effectuées (eau, TBP/TPH, acide nitrique). Elles ont montré que pour obtenir des variations d'indice détectables, il faut se placer dans des conditions d'acidité trop élevées pour les composants actuels de la cuve dédiée à nos expériences (mais l'étude serait techniquement possible avec des matériaux *ad hoc*). Nous nous sommes donc reportés sur des fluides moins corrosifs et donc plus aisés à manipuler, voir la Figure 5-1. Cette dernière schématise le transfert des molécules d'acétone depuis la phase continue (essentiellement de l'eau) vers la phase dispersée (en l'occurrence, une goutte initialement composée de toluène pur). Il est possible d'inverser le transfert en intervertissant les phases, l'acétone est alors extraite du toluène vers l'eau, mais nous verrons que ce transfert est trop rapide et instable. Dans la configuration retenue (cf. Figure 5-1), la teneur en acétone de la goutte augmente moins brutalement pour se stabiliser complètement en quelques dizaines à centaines de secondes.

5.2.1 Premières hypothèses, définitions et rappels (loi de Fick et constantes)

L'étude de la cinétique du transfert de matière, et particulièrement celle du transfert à l'interface de deux phases, suscite beaucoup d'intérêt. Plusieurs phénomènes entrent en jeu, notamment la diffusion et la convection. La prise en compte de la convection (interne et externe) complexifie énormément le problème. Comme bien d'autres avant nous, nous nous placerons donc dans des conditions où l'on peut raisonnablement négliger cette dernière. La diffusion moléculaire est alors le moteur principal du transfert. Il existe de nombreux modèles décrivant le phénomène de diffusion entre deux fluides immiscibles. Nous en avons testé quatre [127]. Parmi les hypothèses clefs communes à ces modèles, on notera que la vitesse de la goutte est considérée comme nulle, le transfert est purement diffusif et radial.

Après les quelques rappels et définitions qui suivent, puis une présentation des caractéristiques des fluides, ces modèles sont présentés en fonction de leur degré d'élaboration et leur capacité à restituer les gradients dans la phase externe (§ 5.3.1 et § 5.3.2) ou non (§ 5.3.3 et § 5.3.4).

Dans un fluide constitué d'une phase en écoulement stationnaire (toutes les grandeurs qui décrivent le fluide sont indépendantes du temps), toute hétérogénéité de concentration tend à s'uniformiser de manière spontanée par le fait de la diffusion moléculaire. Cette dernière ramène le système à l'équilibre thermodynamique. Les vitesses de transfert de matière se mesurent en flux molaire. Un tel flux est égal au nombre de moles qui sont transférées par unité de temps et par unité de surface normale à la direction de diffusion. La diffusion moléculaire ainsi définie est l'analogue de la conduction de la chaleur dans les solides et les fluides qui est décrite par la loi de Fourier. Comme pour le transfert de chaleur, dès que le mouvement du fluide n'est plus stationnaire, le transfert de matière se fait par convection et transport par le mouvement moyen du fluide, et non plus seulement par diffusion moléculaire.

Les lois de Fick décrivent la diffusion de la matière dans un milieu binaire. Dans notre cas, nous ne nous intéressons qu'à la deuxième loi de Fick qui s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \Delta C \quad (75)$$

où C est la concentration molaire de l'espèce qui diffuse en [mol/L]. Dans cette équation et ce chapitre, pour nous conformer à la littérature dans le domaine, la lettre D ne représente plus le diamètre de la goutte (qui sera dénoté d) mais le coefficient de diffusion en [m²s⁻¹]. En coordonnées sphériques, en considérant le milieu comme localement isotrope et que sa concentration ne varie que radialement (les concentrations sont indépendantes de la position angulaire, c.-à-d. que le problème est à symétrie sphérique), l'équation (75) prend la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (76)$$

La valeur du coefficient de diffusion, qui mesure le rapport entre le flux molaire dû à la diffusion moléculaire (voir § 5.3.3) et le gradient de concentration de l'espèce (soluté) considérée, peut varier en fonction de la température. Pour simplifier le problème, et nos expériences étant réalisées dans des conditions aussi isothermes que possible, nous négligerons toute dépendance de ce coefficient avec la température. Nous négligerons également sa dépendance avec la concentration (qui reste faible dans nos expériences).

On appelle coefficient de distribution, noté D_{distri} dans ce qui suit, le rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases. Pour un soluté et des solvants donnés, la valeur de ce coefficient dépend essentiellement de la température, et de la composition des deux phases. La valeur de D_{distri} peut se révéler déterminante pour les opérations d'extraction liquide-liquide où la différence d'affinité d'un soluté par rapport aux deux phases est exploitée.

5.2.2 Choix des fluides

Nous revenons ici sur le choix des fluides. Dans cette section, nous présentons en effet le calcul des variations d'indice que l'on obtiendrait avec les fluides utilisés dans le procédé PUREX et donc des gouttes de solution organique (TBP/TPH) avec extraction d'acide nitrique depuis la phase continue (eau). Ceci, afin d'estimer quelle résolution il conviendrait d'atteindre avec la technique DAC (ou une autre technique optique) pour caractériser ce procédé d'extraction. Toutes ces estimations sont réalisées avec le modèle de la goutte rigide (§ 5.3.3).

5.2.2.1 Courbes de calibration pour l'extraction de l'acide nitrique dans le mélange TBP/TPH

Soit une goutte contenant 30% de TBP complété de 70% de TPH, immobile dans une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration initiale $C_1^0 = 1,1 \text{ mol/L}$. L'extraction s'effectue de la phase continue vers la phase organique. La concentration initiale ($t=0$) de la goutte en acide nitrique est bien évidemment nulle $C_2^0 = 0 \text{ mol/L}$ mais tend à s'homogénéiser aux temps longs $C_2(t \rightarrow \infty) = C^i = D_{\text{distri}} C_1^0 = 0,22 \text{ mol/L}$ (où $D_{\text{distri}} = 0,2$ est une valeur moyenne pour l'acide nitrique et le TBP). On considère cinq diamètres de gouttes, $d = 0,25, 0,5, 1, 1,5$ et 2 mm . Le temps est discrétisé par pas de $dt = 50 \text{ ms}$ sur une durée qui dépend de la taille de la goutte. En pratique, cette durée est posée comme égale au temps t_{99} nécessaire pour que le processus de diffusion soit réalisé à 99% (de la concentration asymptotique finale $D_{\text{distri}} C_1^0$).

L'indice de réfraction (absolu et relatif) est simplement déduit des profils de concentration calculés avec le modèle de goutte rigide et d'une courbe de calibration obtenue expérimentalement avec un réfractomètre d'Abbe pour la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$. Ces indices sont donnés ici à titre indicatif. La Figure 5-2 (b) montre que l'indice varie davantage et de manière plus simple (affine : $m = aC + b$) lorsque l'acide en concentration C est dans la phase aqueuse (avec $a \approx 6,83 \cdot 10^{-3}$ et $b \approx 1,3333$). Lorsqu'il est dans la phase organique, son évolution est à la fois moindre et plus complexe (loi du type $m = aC^3 + bC^2 + cC + d$ avec $a \approx 1,860 \cdot 10^{-3}$, $b \approx -3,725 \cdot 10^{-3}$, $c \approx 7,673 \cdot 10^{-4}$, $d \approx 1,418$), voir la Figure 5-2 (a). A priori, on a intérêt à placer l'acide dans la phase aqueuse pour maximiser les variations d'indice.

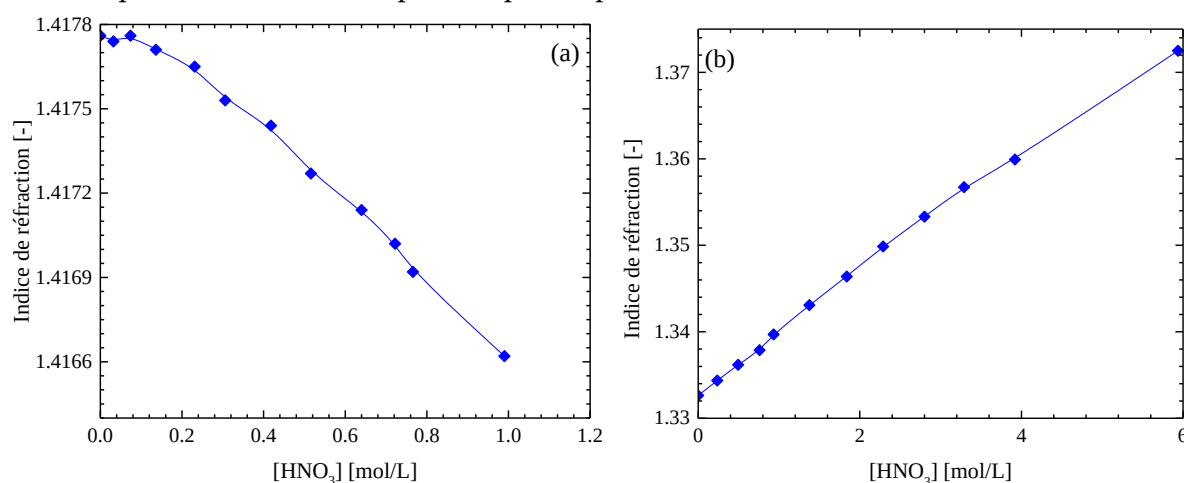


Figure 5-2 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en acide nitrique lorsque l'acide est (a) dans la phase organique (TBP/TPH) ou (b) phase aqueuse.

Les coefficients de diffusion de l'acide nitrique dans chacun des fluides sont $D_2 = 0,3 \text{ cm}^2 / \text{h}$ dans le TBP/TPH [128] et $D_1 = 0,112 \text{ cm}^2 / \text{h}$ dans l'eau (mesure réalisée au LGCI pour 1N, dans la littérature on trouve $D_1 = 0,108 \text{ cm}^2 / \text{h}$ pour 3N [129]).

La Figure 5-3 montre l'évolution de la concentration en acide dans une goutte de diamètre $d=0,25 \text{ mm}$, en fonction de son rayon adimensionnalisé et pour différents temps de transfert (t) (par souci de visibilité les légendes ont été retirées). Comme pour chacune des figures suivantes, les droites en tirets représentent l'asymptote $y = C^i$ alors que celles en pointillés représentent la droite d'équation $y = 0,99C^i$. Le rayon adimensionnalisé représente la distance au centre de la goutte divisée par le rayon de cette dernière. On constate que la concentration évolue de manière similaire pour les autres diamètres de gouttes (seul le nombre d'étapes change). L'évolution de la concentration de chaque couche est donnée par la Figure 5-4. A noter que la concentration évolue de manière similaire pour les autres diamètres de gouttes (seule la durée change). L'évolution de l'indice moyen, absolu et relatif, dans la goutte entière (par intégration de toutes les couches) est représentée dans la Figure 5-5. Enfin, la Figure 5-6 montre l'évolution des indices absolu et relatif à l'intérieur de la goutte pour les différents diamètres considérés.

Le Tableau 8 et la Figure 5-7 illustrent le temps nécessaire pour atteindre 99% de la concentration asymptotique dans la couche centrale ($n^\circ 1$), une des couches du milieu ($n^\circ 5$) et dans la goutte entière lorsqu'elle se charge en acide.

Tableau 8 : Temps t_{99} [s] nécessaires pour atteindre 99% de la concentration asymptotique.

Couche \ Diamètre (mm)	0,25	0,5	1	1,5	2
Couche centrale (1)	1,05	4,05	16,1	36,2	64,3
Couche du milieu (5)	0,95	3,75	14,95	33,65	59,8
Goutte totale (1-10)	0,8	3,1	12,4	27,85	49,5

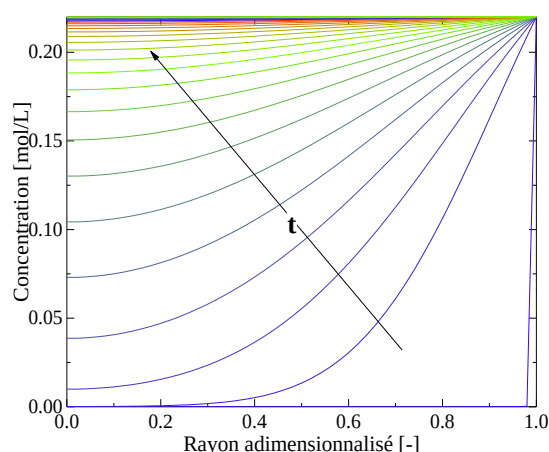


Figure 5-3 : Evolution du profil de concentration en acide de la goutte (TPH/TBP) pour différents instants avec $d=0,25 \text{ mm}$. Le pas en temps entre deux courbes est de 50ms, la simulation démarre à 0s ($r=1$ correspond à l'interface de la goutte).

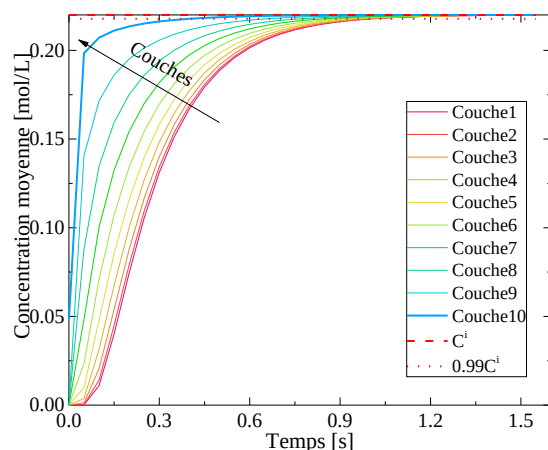


Figure 5-4 : Evolution avec le temps de la concentration dans chacune des 10 couches concentriques qui décrivent le profil interne de la goutte de diamètre $d=0,25 \text{ mm}$.

Etude de l'extraction sur goutte sessile

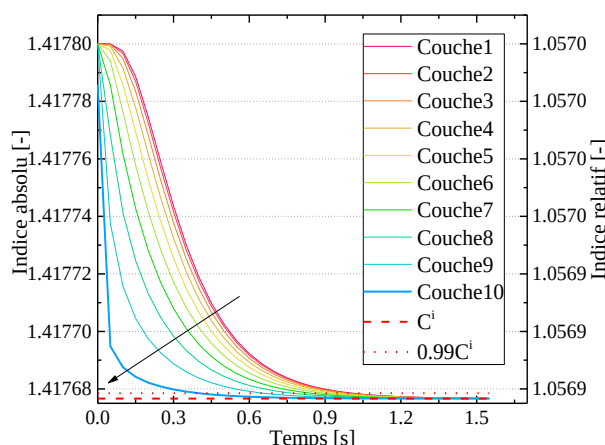


Figure 5-5 : Evolution avec le temps des profils d'indice absolu et relatifs de la goutte, $d=0,25\text{mm}$.

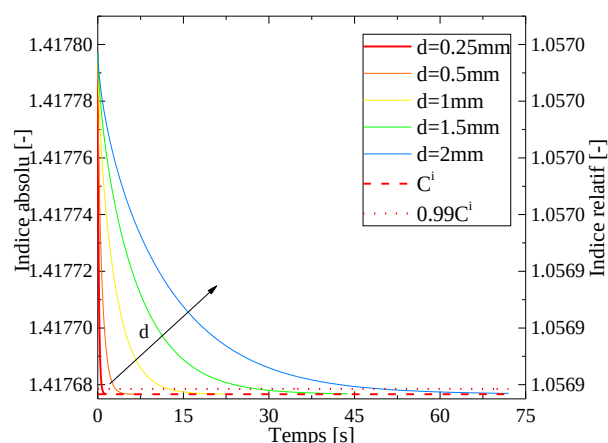


Figure 5-6 : Evolution avec le temps de l'indice moyen de la goutte pour différents diamètres nominaux.

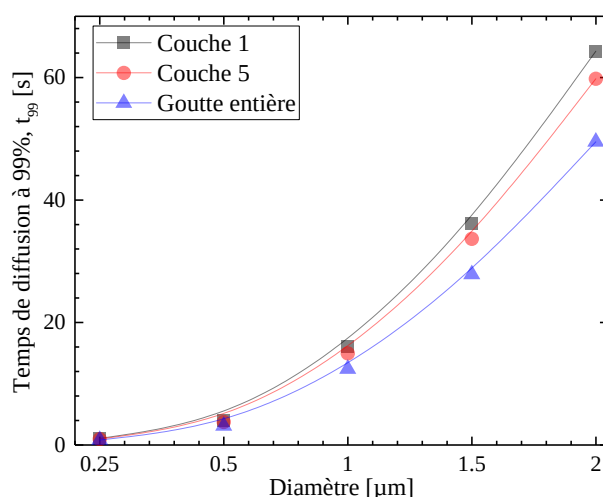


Figure 5-7 : Evolution du temps t_{99} en fonction du diamètre de la goutte et pour trois couches.

Plusieurs tendances qui nous seront utiles pour l'inversion des données expérimentales se dégagent de ces simulations numériques. On retiendra notamment que :

- la concentration évolue de manière non linéaire avec le temps et la distance à l'interface. En revanche, elle varie toujours de façon monotone.
- La concentration augmente rapidement au début de la simulation (et donc aux temps courts qui sont difficiles à atteindre expérimentalement). Ensuite, le transfert ralentit fortement et l'atteinte d'un état d'équilibre prend beaucoup de temps (les acquisitions devront être relativement longues même si aux temps longs les gradients sont très faibles et donc a priori peu détectables).
- Plus les couches sont proches de l'interface plus leur concentration est élevée et elle évolue plus tôt. Aux temps courts, il faut privilégier une technique optique sensible aux gradients d'indice proches de l'interface.
- Plus le diamètre de la goutte est élevé, plus le temps pour atteindre la valeur asymptotique est long.

- La concentration moyenne de la goutte est plus élevée que la concentration des couches les plus internes. Ceci s'explique par le fait que les couches externes sont plus volumineuses que les couches centrales.

On peut également étudier l'influence de la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse sur les variations d'indice mesurable ou sur la position du premier AEC. La Figure 5-8 montre que lorsque l'acide est extrait depuis la suspension aqueuse vers la phase organique (goutte), la variation d'indice (en valeur absolue) augmente de façon monotone en fonction de la concentration initiale C_1^0 de la phase continue. En considérant que la concentration finale de la goutte ne peut dépasser 1,1 mol/L à cause de la saturation, la plus grande variation mesurable est $1,33 \cdot 10^{-3}$ en variation d'indice absolu ou $9,68 \cdot 10^{-4}$ en variation d'indice relatif.

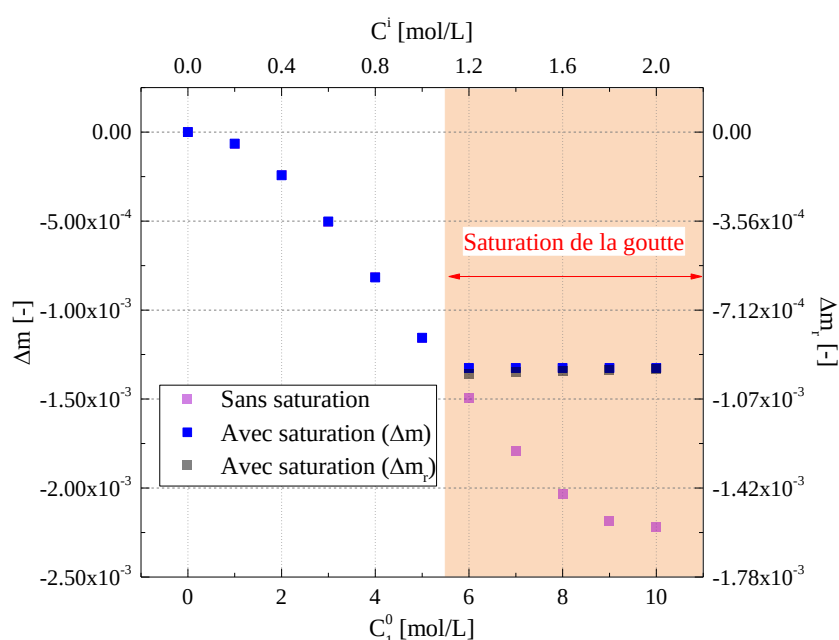


Figure 5-8 : Evolution de Δm et Δm_r en fonction de la concentration initiale de la phase continue ou en fonction de la concentration finale de la goutte.

L'angle d'AEC (prédit par l'optique géométrique) évolue quasi linéairement avec la concentration initiale de la phase continue, voir la Figure 5-9. La saturation de la goutte n'influence donc que très peu la position de l'angle d'AEC.

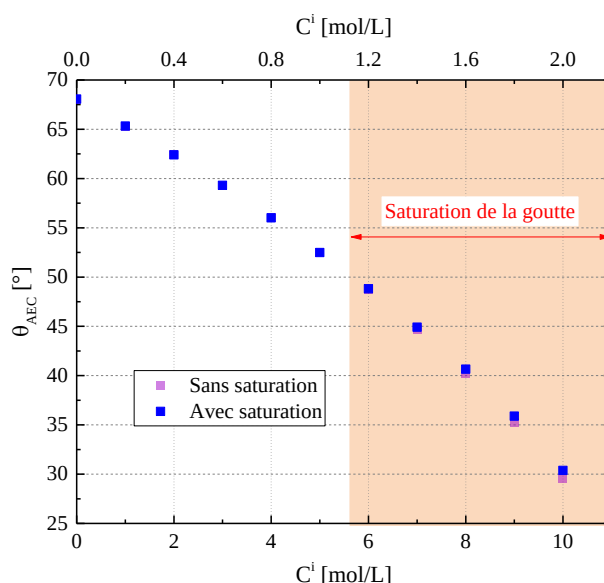


Figure 5-9 : Evolution de l'angle d'AEC en fonction de la concentration initiale de la phase continue ou en fonction de la concentration finale de la goutte.

Des simulations ont été réalisées pour les gouttes de diamètres 0,25 et 2mm. Elles montrent que la concentration initiale n'a pas d'influence sur les t_{99} . En fin de compte, le phénomène de diffusion est relativement rapide, mais pour des diamètres supérieurs à 1mm, il devient plus facile de suivre le phénomène au cours du temps. Cependant, plus on cherchera à obtenir des variations d'indice significatives, plus la phase continue devra être chargée en acide nitrique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la solution d'acide nitrique n'a pu être utilisée pour réaliser nos expériences. Il n'en demeure pas moins que l'étude est réalisable et que les tendances que nous venons de dégager s'appliquent aussi aux fluides retenus pour nos expériences.

5.2.2.2 Constantes et courbes de calibration pour le triplet acétone, toluène et eau

Le triplet de fluides : acétone, toluène et eau est recommandé par l'EFCE (Fédération Européenne de Génie Chimique) pour les tests d'extraction liquide-liquide [18]. D'une part, l'eau et le toluène sont immiscibles et d'autre part, l'acétone est soluble à la fois dans l'eau et le toluène. C'est donc l'acétone qui peut être extraite d'une phase à l'autre. Ces trois fluides sont également transparents et moins corrosifs, ce qui est important pour l'utilisation de la DAC et nos conditions d'expérience.

Tableau 9 : Indices des fluides purs mesurés au réfractomètre d'Abbe à 532 nm (20°C)

Acétone (100%)	Toluène (100%)	Eau (100%)
1,3614	1,5019	1,3354

De même que pour les expériences conduites avec des gouttes non extractantes, diverses propriétés des fluides ont été mesurées. Les indices des liquides purs mesurés pour 532nm et

20°C sont donnés dans le Tableau 9. En fait, pour des raisons pratiques, les mesures des mélanges ont été effectuées au réfractomètre d'Abbe à la longueur d'onde 589nm, voir la Figure 5-10 et la Figure 5-11. La dépendance de ces indices en fonction de la température ou de la concentration en acétone a été déduite de ces mesures. Nous avons ensuite supposé que l'influence des paramètres était quasi identique à 532nm. Les indices de l'eau et de l'acétone étant relativement proches, à concentrations massiques identiques, l'influence de l'acétone est moindre dans les mélanges aqueux. Un transfert de l'acétone vers le toluène (phase continue vers phase dispersée) se traduit par une légère diminution de l'indice de la goutte et une diminution plus forte de l'indice du milieu externe.

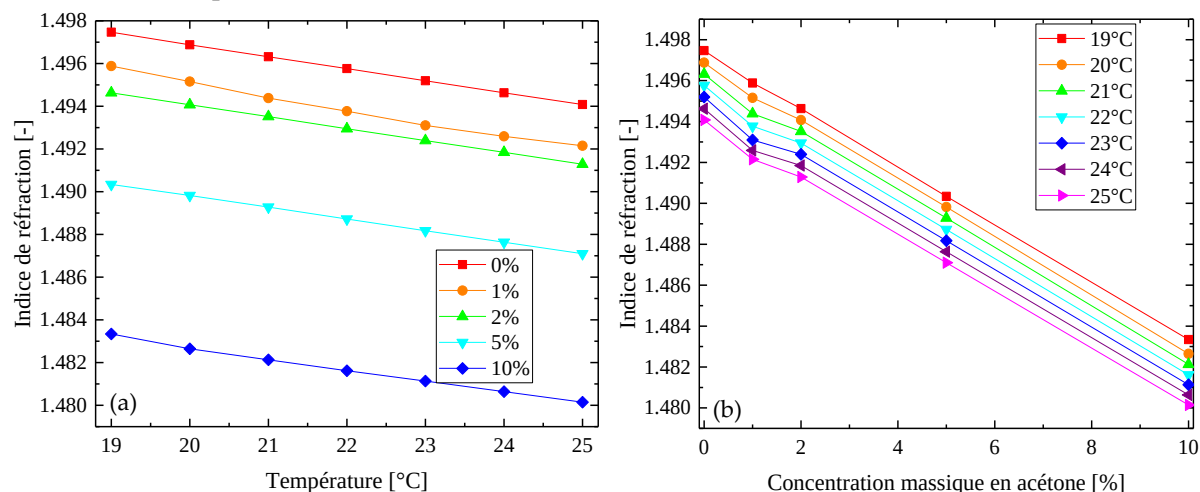


Figure 5-10 : Evolution de l'indice de mélanges à base de toluène et d'acétone en fonction de (a) la température et (b) la concentration massique en acétone.

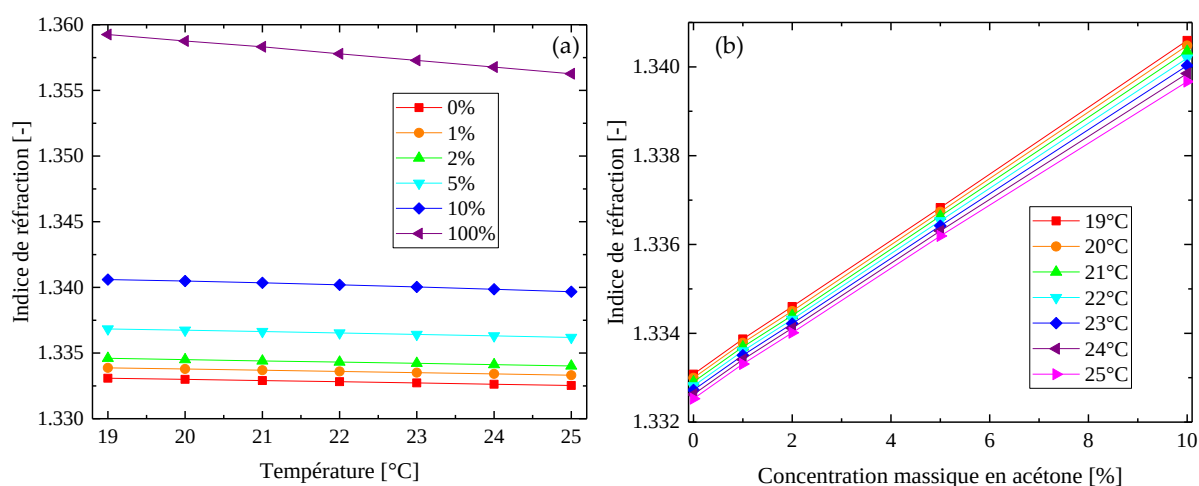


Figure 5-11 : Evolution de l'indice de mélanges à base d'eau et d'acétone en fonction de (a) la température et (b) la concentration massique en acétone.

Les constantes physiques, optiques et de transfert utilisées sont mesurées expérimentalement ou tirées de la littérature (voir le Tableau 10) [18]. Un coefficient de distribution de $D_{\text{distrib}}=0,86$ [18] implique que l'acétone a tendance à se déplacer de la phase organique vers la phase aqueuse. Il est donc plus intéressant de se placer : (i) dans le cas le plus déséquilibré du point de vue thermodynamique, mais qui (ii) produit également le moins d'instabilités interfaciales et (iii) tend à ralentir le transfert (et par-là qui limite les problèmes d'injection et

de condition initiale sur le temps). Comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons finalement opté pour le cas où la goutte organique se charge en acétone provenant de la phase continue aqueuse.

Tableau 10 : Quelques propriétés des fluides acétone, eau de type CLHP et toluène à 20°C, pour 1 atm [18] et $\lambda_0=532\text{nm}$.

Propriétés	Toluène (100%)	Acétone (100%)	Eau (100%)
Masse volumique [g.L ⁻¹]	865,0	789,9	997,7
Viscosité dynamique [Pa.s]	6,01.10 ⁻⁴	3,81.10 ⁻⁴	1,01.10 ⁻³
Tension interfaciale [N.m ⁻¹]	23,7.10 ⁻³	28,5.10 ⁻³	-
Indice de réfraction [-]	1,5019	1,3614	1,3354
Position du premier AEC [deg]*	93,02	38,77	-
Coefficient de diffusion de l'acétone [m ² .s ⁻¹]	2,7.10 ⁻⁹	-	1,14.10 ⁻⁹

5.3 Modèles de diffusion moléculaire

5.3.1 Gradients externes et différences finies (modèle n°1)

Dans ce modèle, les gradients externes induits par la diffusion dans la phase continue sont pris en compte [130]. Comme indiqué, la convection est négligée même si elle peut être en partie réintroduite (de manière très simplifiée) *via* la condition limite sur la vitesse du fluide externe. D'après les lois de Fick, on peut écrire pour la phase continue (milieu extérieur, indice 1) et dispersée (intérieur de la goutte, indice 2) :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \mathbf{u}^g \cdot \nabla C_1 = D_1 \nabla^2 C_1 \quad (77)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \mathbf{u}^g \cdot \nabla C_2 = D_2 \nabla^2 C_2 \quad (78)$$

où $\mathbf{u}^g$ représente le champ de vitesse du fluide dans le référentiel de la goutte. Par hypothèse, la concentration à l'interface obéit à une condition d'équilibre thermodynamique quasi-stationnaire. Ceci permet de s'affranchir de l'écriture d'une équation traduisant l'accumulation au niveau de l'interface. Tout se passe comme s'il n'y avait pas de résistance interfaciale au transfert. Nous avons donc décrit cet équilibre sous la forme d'une loi linéaire de constante D_{distri} :

$$C_2 = D_{\text{distri}} C_1 \text{ à l'interface} \quad (79)$$

La résolution des équations de transport en soluté s'opère selon une approche à un fluide. Pour cela et pour garantir la continuité de la concentration à l'interface [131, 132], on peut opérer le changement de variable $C \rightarrow \hat{C}$:

$$\hat{C}_1 = C_1 \sqrt{D_{\text{distri}}} \quad (80)$$

$$\hat{C}_2 = C_2 / \sqrt{D_{\text{distri}}} \quad (81)$$

On obtient ainsi que :

$$\hat{C}_1 = \hat{C}_2 \quad (82)$$

L'équation (82) vérifie bien la continuité de la variable $\hat{C}$ à l'interface. On peut alors décrire par une équation unique le transport en soluté sur l'ensemble du domaine de calcul:

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} + \mathbf{u}^g \cdot \nabla \hat{C} = \hat{D} \nabla^2 \hat{C} \quad (83)$$

Pour cela, il nous a fallu opérer de nouveaux changements de variables sur le temps $t \rightarrow \hat{t}$, le champ de vitesse $\mathbf{u}^g \rightarrow \hat{\mathbf{u}}^g$ et le coefficient de diffusion $D \rightarrow \hat{D}$:

$$\hat{t} = \sqrt{D_{\text{distri}}} t + \left(\frac{t}{\sqrt{D_{\text{distri}}}} - \sqrt{D_{\text{distri}}} t \right) \varphi \quad (84)$$

$$\hat{\mathbf{u}}^g = \frac{\mathbf{u}^g}{\sqrt{D_{\text{distri}}}} + \left(\sqrt{D_{\text{distri}}} \mathbf{u}^g - \frac{\mathbf{u}^g}{\sqrt{D_{\text{distri}}}} \right) \varphi \quad (85)$$

$$\hat{D} = \frac{D_1 D_2}{\varphi (D_1 / \sqrt{D_{\text{distri}}}) + (1 - \varphi) \sqrt{D_{\text{distri}}} D_2} \quad (86)$$

où φ représente le taux de présence de la phase qui diffuse avec pour condition initiale au début de l'expérience ($t=0$) : $\varphi=0$ à l'extérieur et $\varphi=1$ à l'intérieur de la goutte. Le calcul du champ de concentration se fait donc au travers de la variable $\hat{C}$.

Ce modèle a été implémenté avec une méthode de différences finies et en considérant que $\mathbf{u}^g = \mathbf{0}$. Cependant, ce modèle ne donne pas d'expression analytique de la concentration en un point r ou pour un instant t donné. Pour obtenir ce profil, il faut calculer les profils précédents et la concentration est déterminée de proche en proche. De plus, les choix des pas de discrétisation temporelle (dt) et spatial (dr) sont liés et peuvent entraîner une divergence rapide du code de calcul s'ils sont mal choisis. En résumé, nous ne sommes pas parvenus à optimiser de manière totalement satisfaisante le code que nous avons développé pour résoudre ce problème. Les temps de calcul nécessaires pour retrouver avec ce code la condition d'équilibre finale (diffusion complète de l'acétone) sont par ailleurs trop importants (plusieurs minutes) pour l'implémenter dans une première méthode inverse. Une analogie avec la diffusion de la chaleur et l'utilisation de transformées de Laplace auraient pu simplifier le problème [133]. Ce code a néanmoins été utilisé pour réaliser certaines interprétations et comparaisons, voir notamment le § 5.5 et la synthèse sur les prédictions des différents modèles de diffusion.

5.3.2 Diffusion unidimensionnelle (modèle n°2)

5.3.2.1 Interface immobile

Le problème est ramené à un problème unidimensionnel à interface immobile. L'interface entre la goutte et le milieu externe est donc considérée sans courbure et donc d'extension infinie, voir la Figure 5-12.

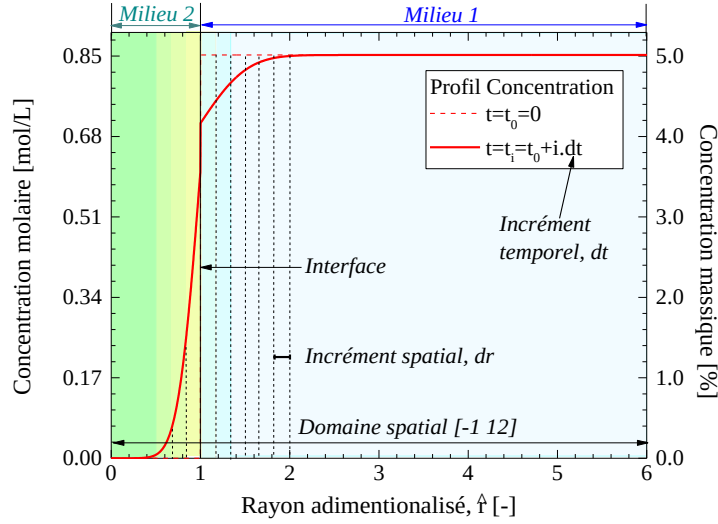


Figure 5-12 : Schéma du modèle unidimensionnel à interface fixe. A $t=0$, la phase externe (milieu 1) est chargée en acétone alors que la goutte (assimilée au milieu 2) n'en contient pas.

La loi de Fick nous donne, sous la forme d'une équation différentielle qui dépend du temps t et de la coordonnée r , l'évolution de la concentration molaire $C(r,t)$ de l'espèce qui diffuse du milieu 2 vers le milieu 1 ou *vice-versa*. Les deux milieux peuvent contenir d'autres espèces. Les deux milieux sont immiscibles et séparés par une interface immobile (dans un premier temps). Avec D_1 et D_2 les coefficients de diffusion moléculaire de l'acétone dans les deux milieux, nous avons une équation différentielle pour chaque milieu :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2}; \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} \quad (87)$$

A l'interface, positionnée en $r=0$, les deux concentrations sont proportionnelles entre elles :

$$C_2(r=0,t) = D_{\text{distri}} C_1(r=0,t) \quad (88)$$

Ce qui nous donne pour les dérivées en ce même point :

$$-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r}(r=0,t) = -D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}(r=0,t) \quad (89)$$

Pour les conditions limites, nous considérons que les concentrations à grande distance de l'interface restent inchangées (hypothèse de réservoir infini, avec valeur initiales C_1^0 et C_2^0) :

$$\begin{aligned} C_1^0 &= C_1(r=+\infty, t) \\ C_2^0 &= C_2(r=-\infty, t) \end{aligned} \quad (90)$$

La solution à ce problème est analytique [127]. Pour ce faire, on introduit les grandeurs adimensionnalisées de la concentration :

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \frac{C_1 - C_1^0}{C_2^0 - C_1^0} \\ \hat{C}_2 &= \frac{C_2 - C_2^0}{C_1^0 - C_2^0} \end{aligned} \quad (91)$$

ainsi que deux distances adimensionnelles :

$$\begin{aligned}\hat{\ell}_1 &= \frac{r}{2\sqrt{D_1 t}}, \text{ pour } r > 0 \\ \hat{\ell}_2 &= \frac{r}{2\sqrt{D_2 t}}, \text{ pour } r < 0\end{aligned}\quad (92)$$

On obtient en fin de compte que :

$$\hat{C}_1 = \left(\frac{D_2}{D_1 + D_{\text{distri}} D_2} \right) \left(\frac{D_{\text{distri}} C_1^0 - C_2^0}{C_1^0 - C_2^0} \right) \text{erfc}(\hat{\ell}_1) \quad (93)$$

$$\hat{C}_2 = \left(\frac{D_1}{D_1 + D_{\text{distri}} D_2} \right) \left(\frac{D_{\text{distri}} C_1^0 - C_2^0}{C_1^0 - C_2^0} \right) \text{erfc}(-\hat{\ell}_2) \quad (94)$$

avec pour la fonction d'erreur complémentaire : $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-v^2) dv$

L'avantage de ce modèle est qu'il fournit des expressions analytiques de la concentration de l'espèce qui diffuse. Il permet de ce fait des calculs rapides de la concentration en acétone à tout instant et en tout point du système.

5.3.2.2 Prise en compte de la mobilité de l'interface

Pour notre problème, une des limites triviales du modèle précédant est que l'interface entre les deux milieux d'extension infinie est supposée immobile. En transposant ce modèle à une goutte, cela revient à poser que son volume reste constant durant le transfert. Ce qui est bien évidemment très problématique du point de vue de la conservation des espèces mais aussi du point de vue optique puisque l'AEC est très sensible au diamètre de l'objet diffusant. Dans ce paragraphe, nous avons tenté d'obtenir l'évolution du diamètre de la goutte à partir des volumes occupés par chaque espèce.

Le volume d'acétone V_A contenu dans la goutte est considéré proportionnel à sa concentration (pas de contraction des liquides), alors que le volume de toluène V_T reste toujours constant :

$$\begin{aligned}V_A(t=0) &= C_2^0 V_2^g(0) \\ V_2^g(t=0) &= V_A(t=0) + V_T(t=0) \\ V_T(0) &= (1 - C_2^0) V_2^g(0) = V_T(t)\end{aligned}\quad (95)$$

où les indices T et A désignent respectivement le toluène et l'acétone. Pour estimer la quantité totale d'acétone ayant diffusé au temps t, il convient d'intégrer le profil de concentration, voir la Figure 5-13. Pour ce faire, on calcule la quantité d'acétone contenue à l'intérieur de couches $k=0,1,\dots, K$ d'épaisseur infinitésimale dr . Cette quantité de matière est égale à la concentration de la couche multipliée par son volume. La somme de ces volumes divisée par le volume global $V_2^g(t)$ nous donne la concentration moyenne en acétone de la goutte :

$$C_2(t) = \frac{1}{V_2^g(t)} \int_0^{R(t)} c_2(r,t) dV_2(r) \quad (96)$$

où $c_2(r, t)$ représente la concentration en acétone à l'instant t de la couche de rayon r . Pour les calculs numériques, cette intégrale est discrétisée comme suit :

$$C_2(t) \approx \frac{1}{V_2^g(t)} \sum_{k=1}^K c_{2,k} v_{2,k}(t) \quad (97)$$

où le volume $v_{2,k}$ de la couche k de rayon r_k est égal $v_{2,k}(t) = \frac{4\pi}{3} R^3 (r_k^3(t) - r_{k-1}^3(t))$ et $r_{k=0}(t)=0$, avec $V_2^g(t) = \sum_{k=0}^K v_{2,k}(t)$.

De l'équation (97) et du bilan $V_2^g(t) = V_T(t) + V_A(t)$, on peut déduire le rayon de la goutte qui varie au cours du temps du fait de la diffusion de l'acétone d'une phase vers l'autre :

(98)

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_2^g(t)} \quad (99)$$

Le rayon $R(t)$ remplace le rayon $R(t - dt)$ pour la discrétisation du vecteur correspondant. On itère ensuite dans le temps. Nous verrons dans le § 5.5 que ce modèle tend à surestimer la distance (ou minimiser le temps) de diffusion dans le milieu extérieur par rapport au modèle basé sur les différences finies.

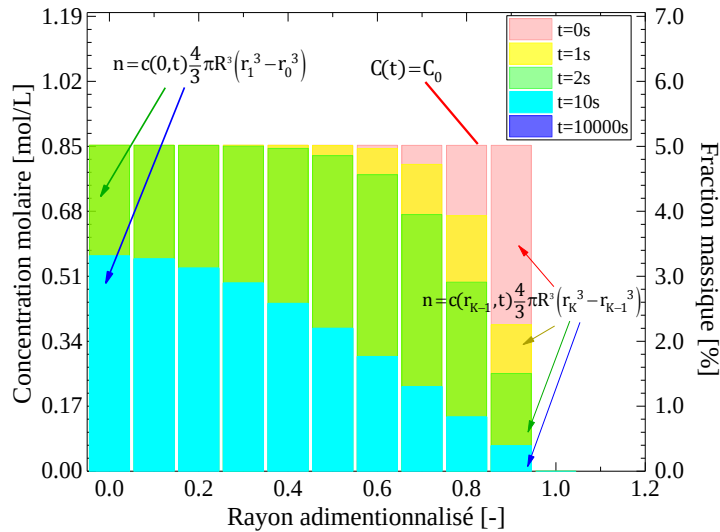


Figure 5-13 : Explication du calcul de la concentration moyenne en acétone dans la goutte. n représente la quantité de matière.

5.3.3 Goutte rigide (modèle n°3)

Comme pour les autres modèles, le transfert de matière est uniquement attribué à la diffusion moléculaire dans ce modèle dit de la « goutte rigide » [127, 134]. Par ailleurs, il ne prend pas en compte les gradients externes car il suppose que la phase continue reste homogène et inchangée en tout point et à tout instant. Tout ceci donne pour les conditions limites :

$$\begin{aligned} C_2^0 &= C(r, 0), \text{ pour } \forall r < d/2 \\ C^i &= C(d/2, t), \text{ pour } \forall t \geq 0 \end{aligned} \quad (100)$$

où C_2^0 est la concentration initiale de la goutte en acétone dans notre cas et C^i la concentration vers laquelle tend la concentration à l'intérieur de la goutte. Avec ces conditions limites et hypothèses, l'équation (76) peut être résolue sous la forme d'une série :

$$C(r, t) = C^i + \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} U_n \sin(\gamma_n r) \exp(-\gamma_n^2 D t) \quad (101)$$

avec $\gamma_n = \frac{2n\pi}{d}$ et $U_n = (-1)^{n+1} \frac{d}{n\pi} (C_2^0 - C^i)$.

Selon nos hypothèses et notre configuration, nous avons $\text{diff } C^i = D_{\text{distri}} C_1^0$. L'avantage de ce modèle est qu'il permet de calculer très rapidement la concentration de l'espèce qui diffuse, à tout instant et en tout point du système. Ses prédictions pour ce qui concerne les gradients internes sont assez proches de celles fournies par le modèle basé sur les différences finies, voir le § 5.5.

5.3.4 Conditions imposées à la surface (modèle n°4)

Ce modèle a notamment été utilisé par Schombacher *et al.* [12, 16] pour interpréter des expériences assez similaires aux nôtres. De la même façon que le modèle précédent, ce modèle ne prend pas en compte les gradients à l'extérieur de la goutte. La goutte est supposée à la concentration initiale C_2^0 et il y a une condition sur le flux du soluté à la surface de la goutte :

$$-D_2 \frac{\partial C}{\partial r} = \alpha (C^s - C^0) \quad (102)$$

où C^s est la concentration réelle à l'intérieur de la goutte et C^0 la concentration requise pour maintenir l'équilibre avec le milieu environnant. La solution analytique obtenue prend également la forme d'une série infinie:

$$\frac{C - C^0}{C_2^0 - C^0} = \frac{Ld}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\beta_n^2 t / (d/2)^2) \sin(2\beta_n r / d)}{\beta_n^2 + L(L-1) \sin(\beta_n)} \quad (103)$$

où les β_n sont les racines de l'équation :

$$\beta_n \cot(\beta_n) + B_i - 1 = 0 \quad (104)$$

avec B_i pour le nombre de Biot :

$$B_i = d\alpha / 2D \quad (105)$$

où α est le coefficient de transfert de masse (ou coefficient de cinétique de transfert) en $[\text{ms}^{-1}]$. Des simulations réalisées pour différentes valeurs de α montrent que pour des valeurs élevées de ce paramètre, les prédictions de ce modèle sont assez proches de celles du modèle de goutte rigide, voir le § 5.5. L'avantage de ce modèle (comme le modèle n°3) est qu'il permet de calculer très rapidement et à tout instant la concentration de l'espèce qui diffuse. En revanche, du fait des conditions d'injection de la goutte et des instabilités interfaciales qui peuvent perdurer aux temps courts, la valeur du paramètre α (ou du nombre de Biot) doit être ajustée pour obtenir un accord raisonnable avec l'expérience [12, 16].

Les différents modèles sont comparés dans le § 5.5.

5.4 Modélisation de la diffusion de la lumière par un objet stratifié

Pour décrire les diagrammes AEC produits par la goutte et son milieu proche (qui diffuse lui aussi la lumière), nous avons employé un code électromagnétique multicouches basé sur la TLM [50, 55]. Il nécessite de spécifier le profil d'indice interne et externe à la goutte, un diamètre (pour limiter le calcul des termes d'expansion), la longueur d'onde, etc. Ce code est très stable numériquement [52] mais néanmoins limité par un compromis à respecter entre nombre de couches (qui peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de milliers) et taille du domaine de calcul. Le domaine de calcul ou « dimension de l'objet » diffusant peut difficilement dépasser quelques millimètres, c'est-à-dire des paramètres de taille de plusieurs dizaines de milliers. A noter que le modèle de diffusion moléculaire 2 prédit que l'acétone diffuse jusqu'à l'infini, ce qui est bien évidemment ingérable numériquement sans opérer une troncature. En pratique, pour cette étude nous avons utilisé quatre exécutables Fortran à même de simuler précisément les diagrammes de diffusion d'objets stratifiés composés d'un maximum de $K_{\max} = 381$ à 5001 couches et dont le paramètre de taille est au maximum de 35 700 ($d_{\max} = 4,5$ mm) à 2600 ($d_{\max} = 300 \mu\text{m}$) respectivement.

Pour optimiser le raffinement du maillage (position et diamètre des couches) sans trop limiter le diamètre maximal du diffuseur, nous avons développé une procédure spécifique. Cette dernière est basée sur la définition d'un incrément seuil sur l'indice dont la valeur de départ est de l'ordre de $\varepsilon_0 = 1.10^{-6}$. Le profil d'indice prédit par le modèle de diffusion moléculaire est alors intégré par morceaux. En pratique, dès que l'intégrale de la variation locale de l'indice dépasse le seuil ε_0 , une couche est créée :

$$r_k = \left\{ r_k \mid \int_{r_{k-1}}^{r_k} m(r) dr = \varepsilon_0 \right\} \quad (106)$$

Le nombre total de couches est ensuite calculé. Si ce nombre dépasse la valeur $K_{\max}$ le seuil ε_0 est augmenté, et la procédure correspondant à l'équation (106) est relancée. Tout ce processus itératif est stoppé dès que le nombre de couches K est de l'ordre de, mais inférieur à $K_{\max}$. A noter que les couches du modèle électromagnétique et du modèle de diffusion moléculaire sont différentes. De même, le processus d'intégration est stoppé dès que le diamètre de l'objet diffusant est atteint. Ce dernier est défini comme la distance r à partir de laquelle l'indice n'évolue plus significativement (c.-à-d. de moins de ε_0 de r à ∞). Une fois le maillage optimisé, le calcul électromagnétique (avec l'exécutable *ad hoc*) est alors lancé automatiquement.

5.5 Etude numérique : profils de concentration et leurs effets sur l'arc-en-ciel

Dans cette partie, les différents modèles de diffusion moléculaire sont comparés entre eux ainsi que les effets des différents paramètres du problème sur les caractéristiques des diagrammes AEC.

5.5.1 Extraction du milieu vers la goutte

5.5.1.1 Comparaison des prédictions des différents modèles de transfert

Les simulations ont été réalisées pour une goutte de toluène pur de 1mm de diamètre dans une phase aqueuse de concentration massique initiale en acétone égale à 5%. De la Figure 5-14 à la Figure 5-17 sont présentées les évolutions temporelles des profils de concentration et d'indice dans la goutte et, le cas échéant, le milieu externe. Rappelons que seuls les deux premiers modèles prennent en compte l'évolution de la concentration du milieu externe. A noter que dans le cas du modèle unidimensionnel, le domaine de calcul n'est pas montré dans son intégralité car il s'étend sur plus de 100 rayons de la goutte. Le temps choisi pour toutes ces simulations varie de 0 à 500 secondes suivant une loi de puissance.

A première vue, les profils de concentration internes obtenus avec les différents modèles sont assez similaires en forme et en dynamique, à l'exception de ceux obtenus avec le modèle avec condition de surface et nombre de Biot égal à 1. Les variations de concentration dans la phase externe qui sont prédites par le modèle basé sur les différences finies (Figure 5-14 (a)) sont assez limitées en étendue. Sur la plage des temps considérés, les gradients externes restent en effet confinés au voisinage de l'interface (dans le reste du domaine, la concentration et l'indice sont inchangés après moins de 500 secondes). A contrario, le modèle unidimensionnel prédit des variations de concentration et d'indice sur la totalité du domaine. Nous verrons que ceci influence fortement la diffusion de la lumière (voir la Figure 5-15 (a) et (b)). De plus, des pas de temps supplémentaires ont été rajoutés pour ce modèle (jusqu'à 1.10^6 s) car le régime stationnaire est beaucoup plus long à atteindre. Pour la valeur de coefficient de diffusion dans l'eau du Tableau 10, les variations de concentration dans la phase aqueuse sont trop importantes. La valeur choisie est celle indiquée par Bulicka et Prochazka [135]. On peut remarquer que les profils obtenus avec le modèle avec condition de surface et nombre de Biot élevé (10^6) se rapprochent fortement de ceux obtenus avec le modèle de la goutte rigide. Pour un instant t donné, les profils de concentration et d'indice sont quasi identiques, voir la Figure 5-16 (a) et la Figure 5-17 (c). On peut également noter que plus le nombre de Biot diminue (et donc le coefficient de transfert de masse), plus l'extraction est lente. Les comparaisons entre simulations et expériences montreront que les résultats les plus réalistes sont obtenus pour un nombre de Biot élevé.

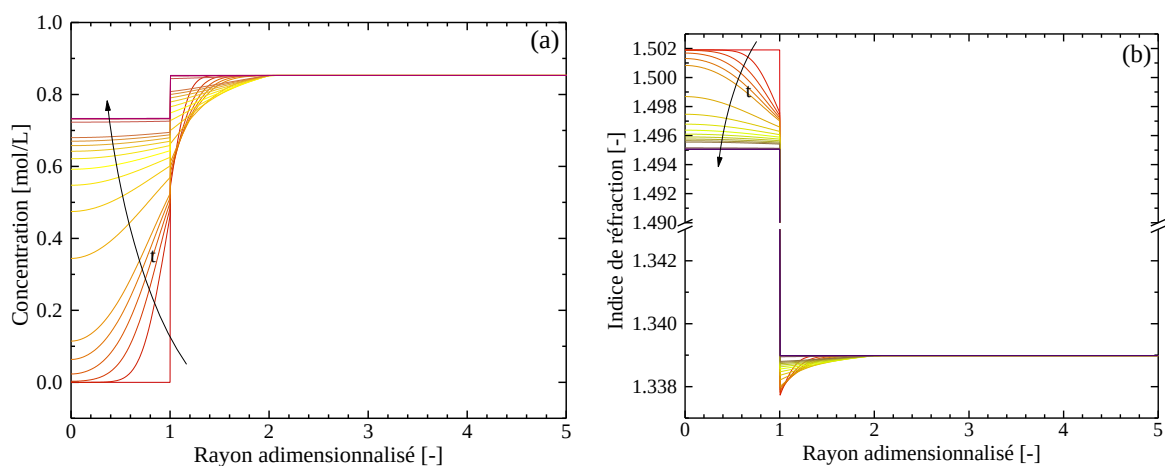


Figure 5-14 Modèle de diffusion n°1 basé sur les « différences finies » : évolution de (a) la concentration, (b) l'indice de refraction (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).

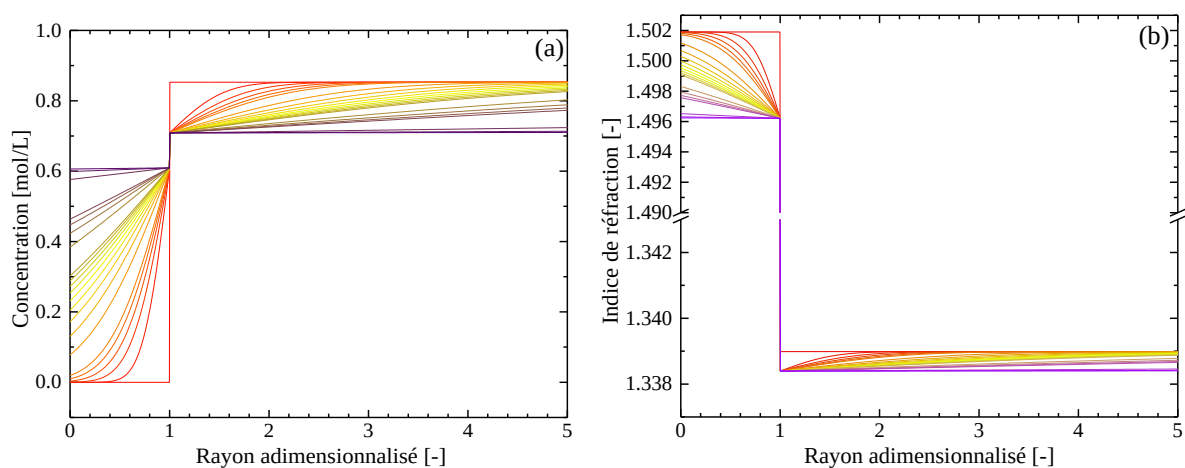


Figure 5-15 Modèle de diffusion n°2 « unidimensionnel » : évolution de (a) la concentration, (b) l'indice de refraction (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).

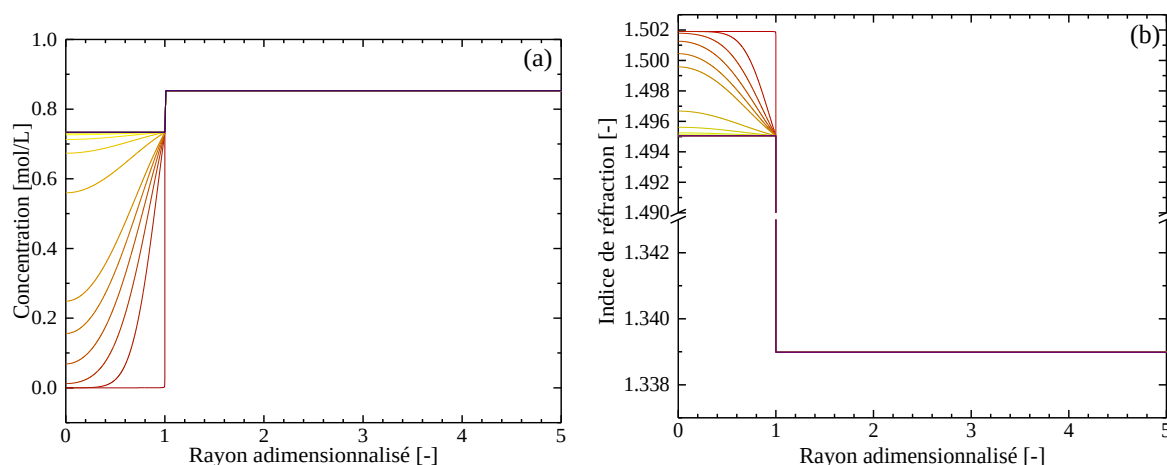


Figure 5-16 Modèle de diffusion n°3 de la « goutte rigide » : évolution de (a) la concentration, (b) l'indice de refraction (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).

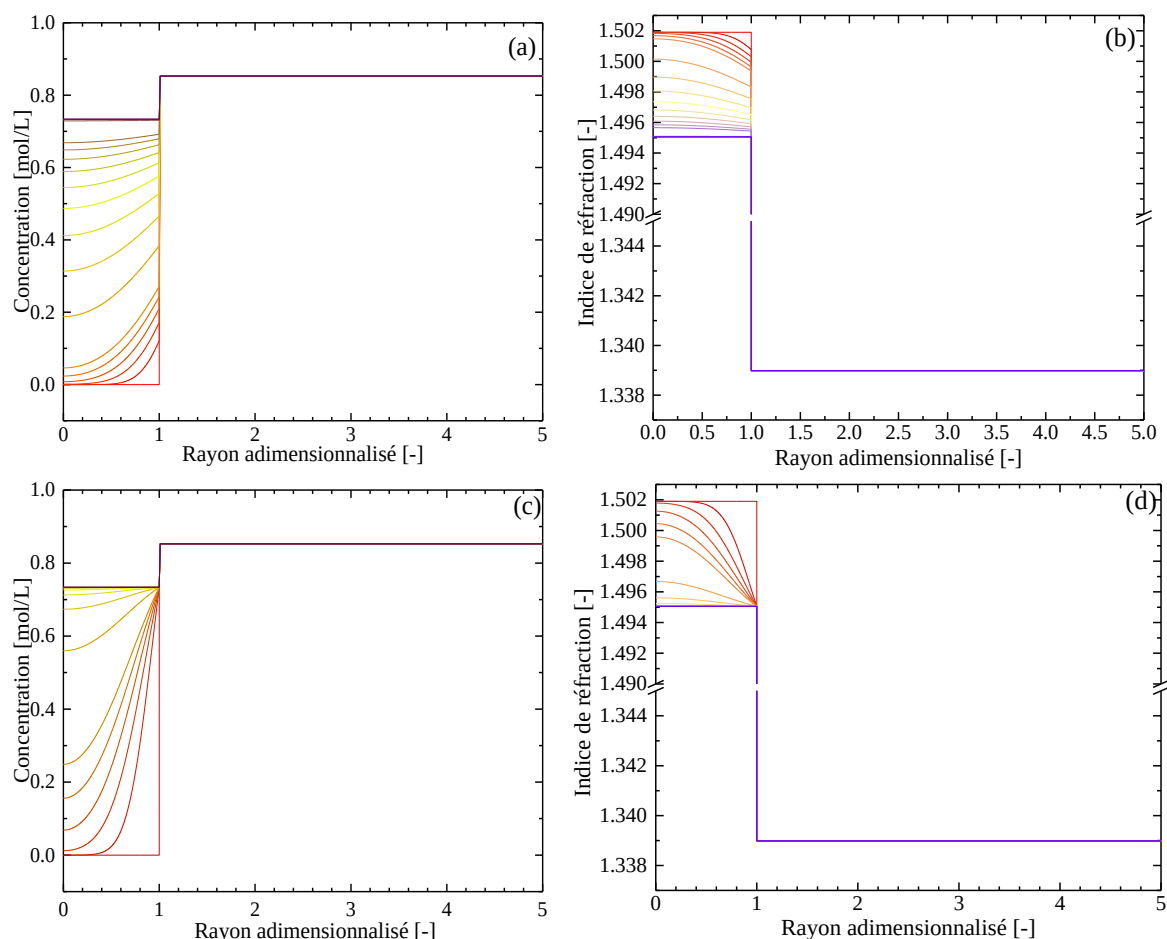


Figure 5-17 Modèle n°4 avec « condition à la surface » : évolution de (a,c) la concentration, (b,d) l'indice de réfraction pour des nombres de Biot de $Bi=1$ et 1.10^6 respectivement (extraction depuis le milieu extérieur vers la goutte).

5.5.1.2 Evolution de la position angulaire de la première frange de l'arc-en-ciel

Pour évaluer l'effet des gradients sur l'AEC, on peut procéder comme Schombacher *et al.* [12, 16] qui ont simplement analysé l'évolution temporelle de la position angulaire de la première frange (ou de l'angle d'AEC). Ce n'est pas le seul paramètre dont l'évolution peut être suivie mais c'est l'un des plus aisément identifiable bien que numériquement assez difficile à déterminer précisément. Cette position permet de comparer simplement les prédictions des différents modèles, les ordres de grandeur des variations qui seront observées expérimentalement (voir plus loin), la durée des régimes transitoires (cf. § 5.5.1.3), etc. A noter que Schombacher *et al.* [12, 16] ne disposaient comme modèle de diffusion de la lumière que de la théorie d'Airy (POA uniquement valide pour une sphère homogène).

Notre code de diffusion multicouches basé sur la TLM a bien évidemment été utilisé pour prédire les diagrammes AEC associés aux différents profils. La Figure 5-18 présente l'évolution de la position de la première frange pour les différents modèles (1 à 4) et pour différentes valeurs du diamètre de goutte (1, 2 et 3 mm). Pour tous les modèles, hormis aux temps très courts et sur la durée du régime transitoire de départ, l'évolution de la position de la première frange est globalement similaire : elle décroît de manière monotone à la façon d'une courbe sigmoïdale (mais avec des paramètres très différents). L'AEC semble se dépla-

cer vers la position qui correspondrait à celle obtenue pour une goutte dont l'indice est égal à celui observé au maximum de son gradient. Cela montre la sensibilité de l'AEC aux gradients au sein de la goutte. Les prédictions du modèle unidimensionnel sont visiblement très erratiques et différentes des autres aux temps longs. La première raison à cela est que ce modèle prédit des changements de composition à très grande distance de la goutte (cf. Figure 5-15). L'objet diffusant devient donc rapidement énorme, ce qui nous oblige à diminuer le nombre de couches utilisées par le modèle électromagnétique et donc la qualité de la discrétisation du profil.

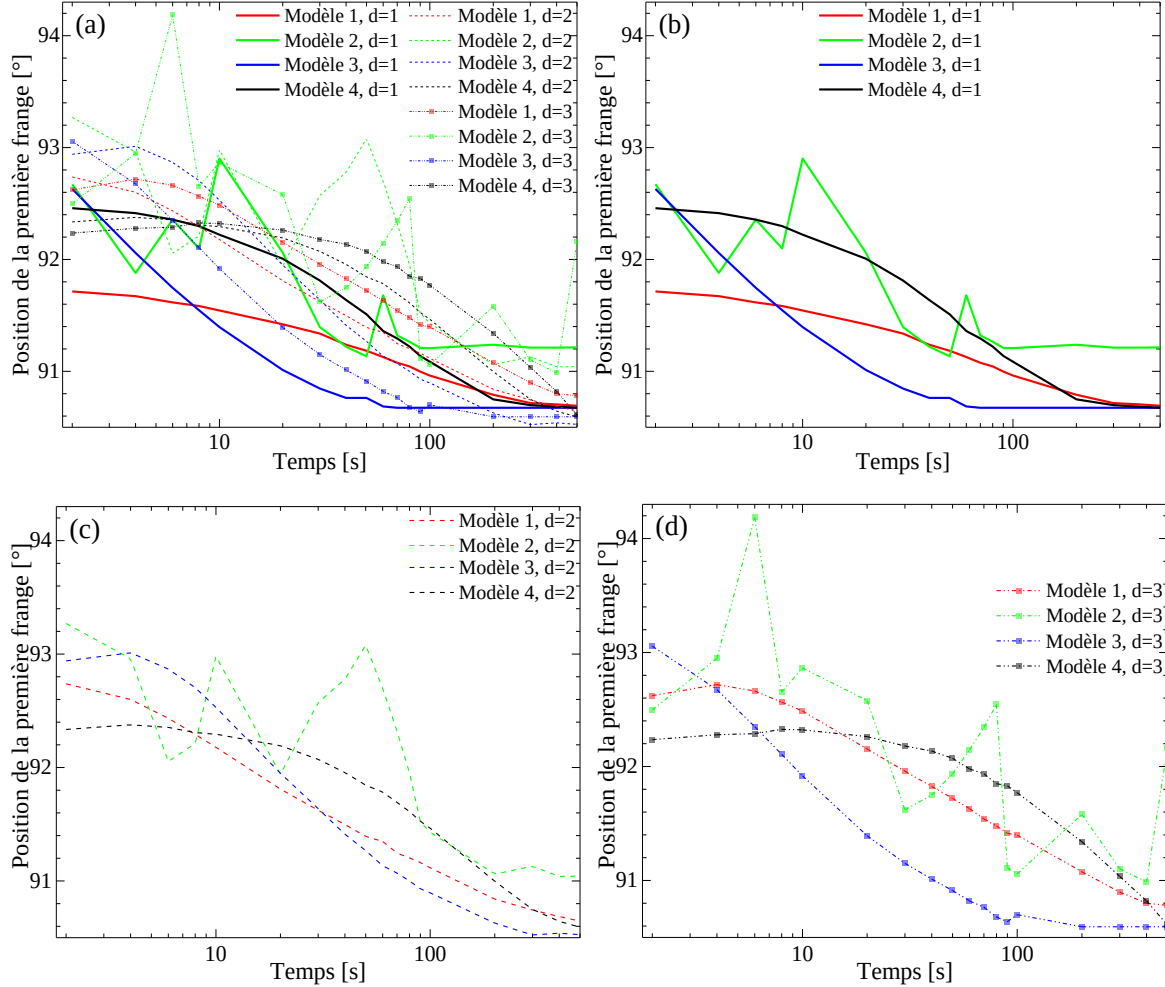


Figure 5-18 : Comparaison des évolutions temporelles prédites par les quatre modèles de diffusion concernant la position angulaire de la première frange de l'AEC pour trois diamètres de gouttes : (a) tous les cas traités sont présentés, avec pour plus de visibilité uniquement les cas (b) $d=1\text{mm}$, (c) $d=2\text{mm}$ et (d) $d=3\text{mm}$.

Pour la goutte de 3 mm, nous avons ainsi atteint un pas de $\varepsilon_0 = 1.10^{-3}$ alors que pour les modèles 3 et 4 nous sommes à moins de $\varepsilon_0 = 5.10^{-5}$. Cette valeur de 1.10^{-3} est bien évidemment beaucoup trop importante puisque, pour fixer les ordres de grandeur, la technique AEC détecte facilement des variations d'indice moyen de 1.10^{-4} . Ceci ne peut que créer des discontinuités optiques là où le modèle de diffusion moléculaire ne prédit qu'un gradient très fort mais continu. La différence aux temps longs est bien évidemment liée au fait que le modèle unidimensionnel prédit des variations d'indice assez rapides et à très grande distance de la

goutte. Pour toutes ces raisons et malgré qu'il soit numériquement le plus rapide, le modèle unidimensionnel semble difficilement utilisable pour réaliser des inversions directes. Les différences obtenues avec les modèles 1, 3 et 4 sont moins importantes mais non négligeables, ce qui démontre la nécessité de réaliser des expériences.

D'autres paramètres sont à prendre en compte lors des inversions et notamment la température. La Figure 5-19 (a) montre par exemple qu'une incertitude sur la température de quelques °C peut conduire à un décalage angulaire global de plusieurs dixièmes de degré de l'AEC. Idem pour l'estimation du diamètre, même si une variation de l'ordre du millimètre ne décale globalement l'AEC que de deux dixièmes de degré. La Figure 5-19 permet d'évaluer l'effet des gradients dans le milieu externe en comparant l'évolution de la position de la première frange calculée avec le modèle 1 en considérant la concentration de la phase continue constante (pas de gradients externes) ou non (avec gradients externes). Deux sous-cas sont distingués suivant que la meilleure résolution atteinte pour la discrétisation est de $\varepsilon_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ (pas de gradients externes) et $1 \cdot 10^{-3}$ (avec gradients externes). Le cas où C_1 est constante avec $\varepsilon_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ est montré à titre de comparaison). Globalement, les trois évolutions sont assez similaires. Après quelques dizaines de secondes, elles tendent même à se confondre même si on note encore, çà et là, quelques fluctuations. Ainsi, et même si cela devra être confirmé par d'autres simulations, il semble que les gradients externes influencent principalement l'AEC aux temps courts (quand ils sont les plus forts et au voisinage de l'interface).

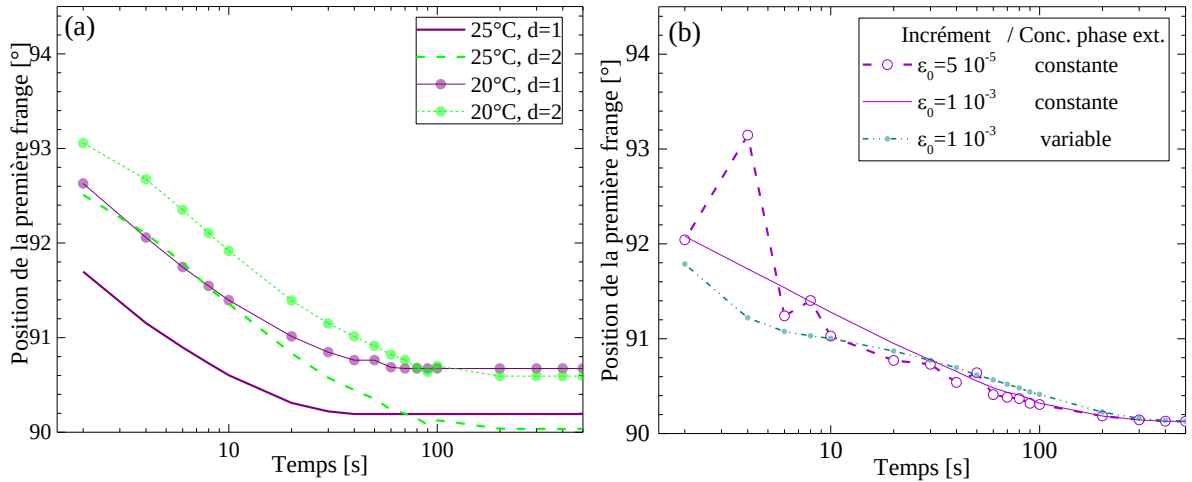


Figure 5-19 : Calcul avec le modèle de diffusion moléculaire n°1 de l'évolution de la position de la première frange de l'AEC en fonction (a) du temps, diamètre (en mm) et de la température, et (b) pour différents ε_0 en considérant la concentration de la phase continue constante ou variable.

5.5.1.3 Influence des paramètres initiaux sur deux temps caractéristiques

Dans ce qui suit, pour des raisons déjà évoquées et des raisons de lisibilité, seules sont montrées les simulations réalisées avec les modèles n°1 et 3. Il a été choisi de suivre l'évolution des temps caractéristiques t_{50} et t_{99} pour lesquels la concentration totale de la goutte atteint $0,5D_{\text{distri}} C_1^0$ et $0,99D_{\text{distri}} C_1^0$. La concentration moyenne de la goutte est calculée suivant la méthode présentée au § 5.3.2.2. Ainsi, la Figure 5-20 compare l'influence sur ces

temps : (a) du diamètre de la goutte, (b) du coefficient de diffusion de l'acétone dans la goutte de toluène, (c) de la concentration initiale de la goutte en acétone (en considérant que $C_2^0 < C_1^0$) et (d) la valeur du coefficient de distribution. Globalement, on remarque que le diamètre initial contribue à augmenter la durée du transfert selon une loi de puissance, alors que le coefficient de diffusion moléculaire tend à la diminuer toujours selon une loi de puissance. Même si les allures obtenues sont similaires, comparé au modèle n°1, le modèle n°3 surestime de manière notable la cinétique du transfert avec le diamètre de la goutte et le coefficient de diffusion D_2 . La comparaison des deux modèles est cependant rendue difficile par le fait que le seul paramètre de la phase continue pris en compte par le modèle 3 soit sa concentration initiale. Quand la concentration initiale en acétone dans la goutte devient significative (au-delà de 2-3% selon le modèle n°1) la cinétique du transfert est plus rapide. Cette dernière augmente également avec l'augmentation du coefficient de distribution (qui n'intervient pas dans le modèle n°3).

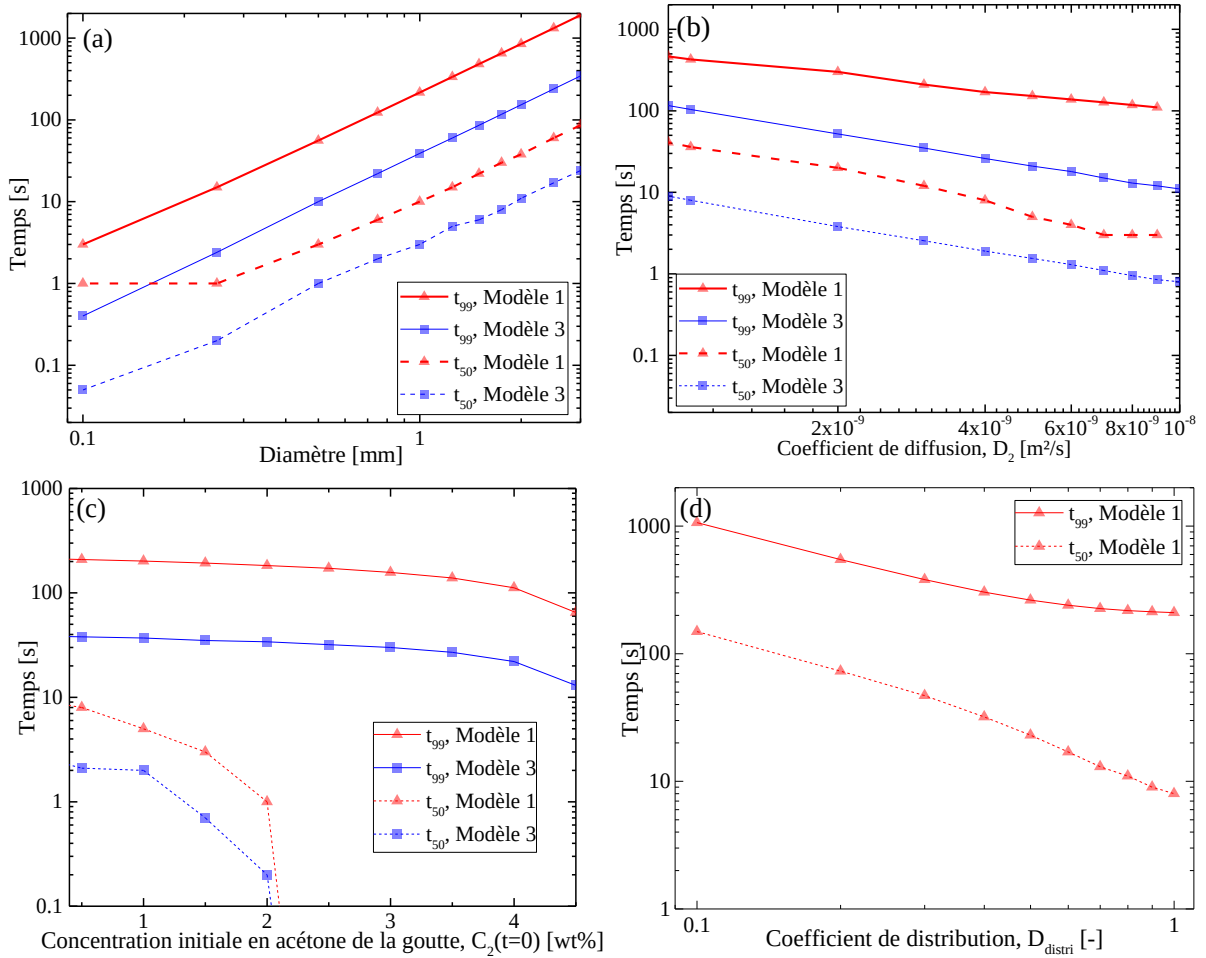


Figure 5-20 : Evolution des temps t_{50} et t_{99} pour les modèles 1 et 3 en fonction de (a) le diamètre de la goutte, (b) le coefficient de diffusion de l'acétone dans la goutte de toluène, (c) la concentration initiale de la goutte et (d) le coefficient de distribution.

5.5.2 Extraction de la goutte vers le milieu

Nous détaillerons peu ce cas pour des raisons déjà évoquées. Les simulations ont été effectuées avec une goutte de 1mm de diamètre et de composition massique initiale (95% to-

luène, 5% d'acétone) placée dans de l'eau pure. Les profils de concentration et d'indice obtenus avec les modèles de diffusion moléculaire n°1 et 3 sont présentés dans la Figure 5-21 et la Figure 5-22 respectivement. Bien que non représentées, nos simulations montrent que les temps t_{50} et t_{99} sont plus de 30 et 12 fois inférieurs au cas précédent (quand l'acétone est extraite du milieu externe). Rappelons que ceci est d'ailleurs facilement observable expérimentalement : le transfert est bien plus rapide, voire même éruptif quand l'acétone est dans la goutte. Même si nos modèles ne sont visiblement pas valides pour ces conditions, la Figure 5-23 tend à montrer qu'aux temps très courts le sens de déplacement de l'AEC peut s'inverser du fait du fort gradient à l'interface.

Cette étude numérique a montré l'évolution de quelques caractéristiques des profils de concentration et des AEC avec les principaux paramètres du problème : sens de l'extraction, concentrations initiales, diamètre de la goutte, température... Malgré les différences constatées entre les prédictions des différents modèles de transfert, il s'en dégage des tendances suffisantes pour dimensionner et paramétrer notre expérience et développer une méthode inverse. Elles nous seront également utiles pour analyser qualitativement et, dans une certaine mesure, quantitativement, les signaux expérimentaux.

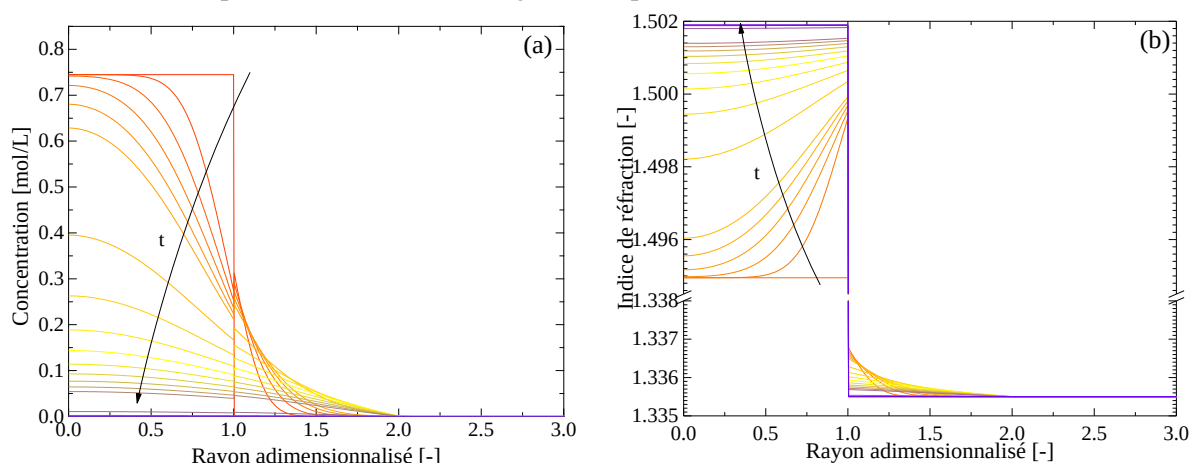


Figure 5-21 Modèle n°1 basé sur les différences finies : évolution avec le temps des profils de (a) concentration et (b) d'indice de réfraction lors de l'extraction depuis la goutte vers le milieu extérieur.

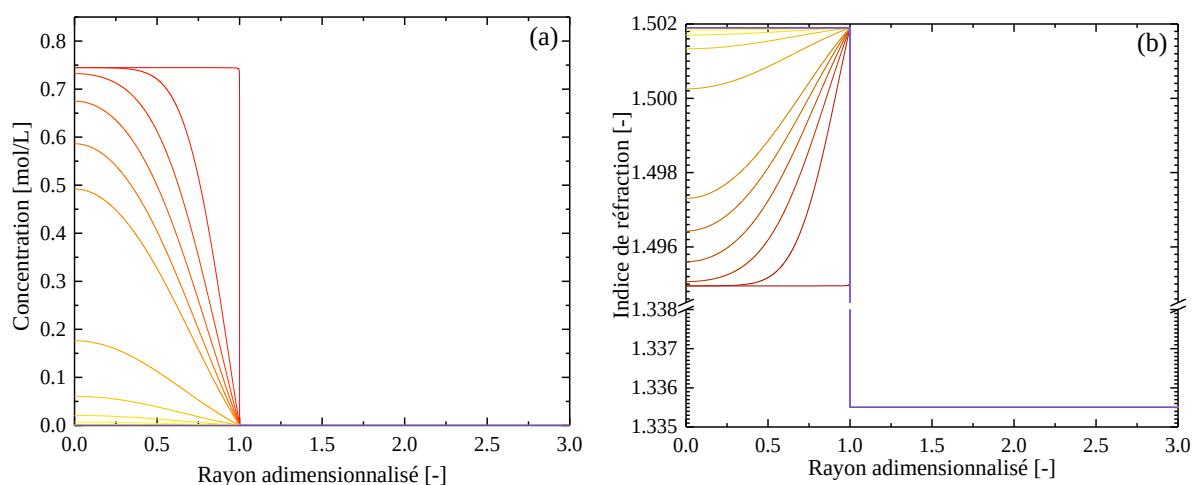


Figure 5-22 Modèle n°3 de la goutte rigide : évolution avec le temps des profils de (a) concentration et (b) d'indice de réfraction lors de l'extraction depuis la goutte vers le milieu extérieur.

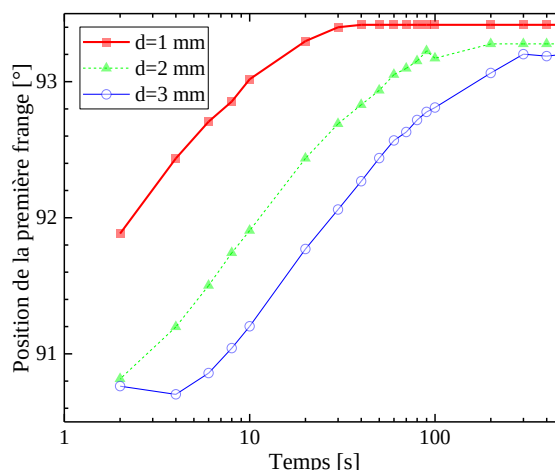


Figure 5-23 Modèle n°3 de la goutte rigide: évolution de la position de la première frange en fonction du temps et du diamètre lors de l'extraction depuis la goutte vers le milieu extérieur.

5.6 Etude expérimentale

5.6.1 Dispositif et méthodologie

Des expériences ont été menées sur des gouttes sessiles avec un montage similaire à celui présenté dans la Figure 3-20. Pour ce faire, l'aiguille en inox du générateur de gouttes a été recouverte d'une gaine thermo-rétractable noire afin de limiter au maximum les réflexions parasites. De même, après mesure de la température de la phase continue, la partie haute de la cuve était obturée hermétiquement afin d'empêcher l'évaporation de l'acétone. En générant une très faible et très courte surpression avec le pousse seringue, les gouttes « sessiles » restent attachées à l'aiguille. Cependant, du fait du diamètre des aiguilles gainées et des réflexions parasites résiduelles, il ne nous a pas été possible d'analyser les signaux de gouttes de moins de 1 mm de diamètre horizontal. En deçà, le rapport signal sur bruit des AEC était trop faible. Après quelques instants, ces gouttes de toluène pur étaient donc immobiles dans une phase aqueuse (initialement composée d'eau chargée de 1 à 5% d'acétone). Comme pour les trains de gouttes, des images ombroscopiques et DAC ont été enregistrées de manière simultanée à une cadence de l'ordre de 1 Hz. Le temps d'exposition était ajusté entre 300 à 500ms pour les images DAC et fixé à 4ms pour les images ombroscopiques. Des acquisitions sans transfert avec des gouttes de toluène pur dans de l'eau pure ont également été réalisées pour tester l'effet de la déformation des gouttes sur les signaux AEC (position et espacement des franges, voir § 5.7.1) *via* un code d'inversion similaire à celui présenté dans le Chapitre 4. Comme toujours, les indices et masses volumiques de toutes les solutions étudiées ont été mesurés avec des techniques de référence.

5.6.2 Exemples de signaux

La Figure 5-24 présente les images obtenues par ombroscopie et par DAC pour une goutte de TPH pur dans de l'eau et de diamètre horizontal 2,55mm. En assimilant cette goutte à un sphéroïde prolate, on trouve que son ellipticité est de $\varepsilon=2,5\%$ avec $\varepsilon=1-d_h/d_v$ où d_h et d_v représentent ses diamètres horizontal et vertical respectivement. L'image ombroscop-

pique révèle très clairement la non sphéricité de la goutte. Les effets de cette non sphéricité sur la DAC sont plus subtils et moins intuitifs [32, 79, 80, 118]. La Figure 5-25 montre des résultats similaires pour une goutte plus petite ($d_h = 1,31\text{mm}$) et donc de plus faible ellipticité ($\varepsilon = 0,7\%$). A noter que, de manière très générale, à compositions et conditions égales, plus le diamètre des gouttes sessiles augmente et plus leur ellipticité augmente.

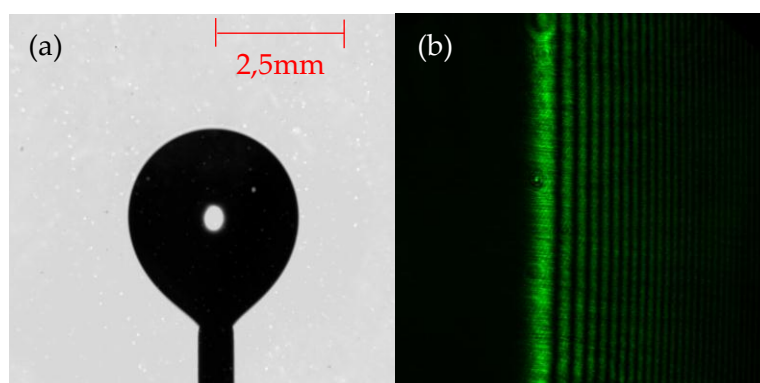


Figure 5-24 : Goutte sessile de TPH pur dans de l'eau et de diamètres horizontal 2,55mm et vertical 2,61mm. Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC.

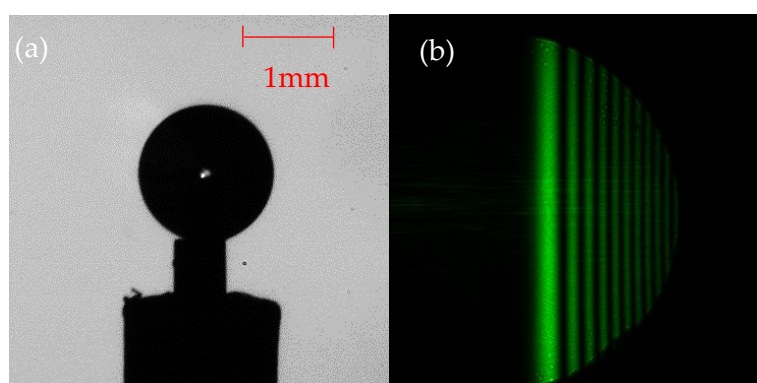


Figure 5-25 : Goutte sessile de Toluène pur dans de l'eau et de diamètres horizontal 1,31mm et vertical 1,3mm. Images obtenues par (a) ombroscopie et (b) DAC.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la dynamique de l'extraction de l'acétone n'est pas indépendante du choix du sens du transfert opéré : du toluène vers l'eau (et donc ici de la goutte vers la phase continue) ou bien de l'eau vers le toluène (et donc ici de la phase continue vers la goutte). Dans le cas où l'acétone est extraite de la goutte de toluène vers l'eau, le phénomène de diffusion est bien plus rapide et s'accompagne d'autres phénomènes non décrits par les modèles de diffusion moléculaire. On observe ainsi des oscillations de la goutte qui semblent couplées à des phénomènes éruptifs (de type convection instationnaire) et des turbulences interfaciales (probablement liées à l'effet Marangoni). Ces effets sont visibles dans la Figure 5-26. La comparaison des deux clichés se passe de commentaire. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous avons uniquement cherché à caractériser les transferts du milieu continu vers la goutte pour de faibles teneurs en acétone. A noter que pour des teneurs en acétone dans la phase continue aqueuse de plus de 7% les turbulences interfaciales commencent également à apparaître. Nos modèles supposent une immobilité parfaite de la goutte. Elle est visiblement obtenue au bout de quelques secondes après l'injection. Dans l'état, nous

ne pouvons rien dire sur de possibles recirculations internes car aucun mouvement externe n'était perceptible.

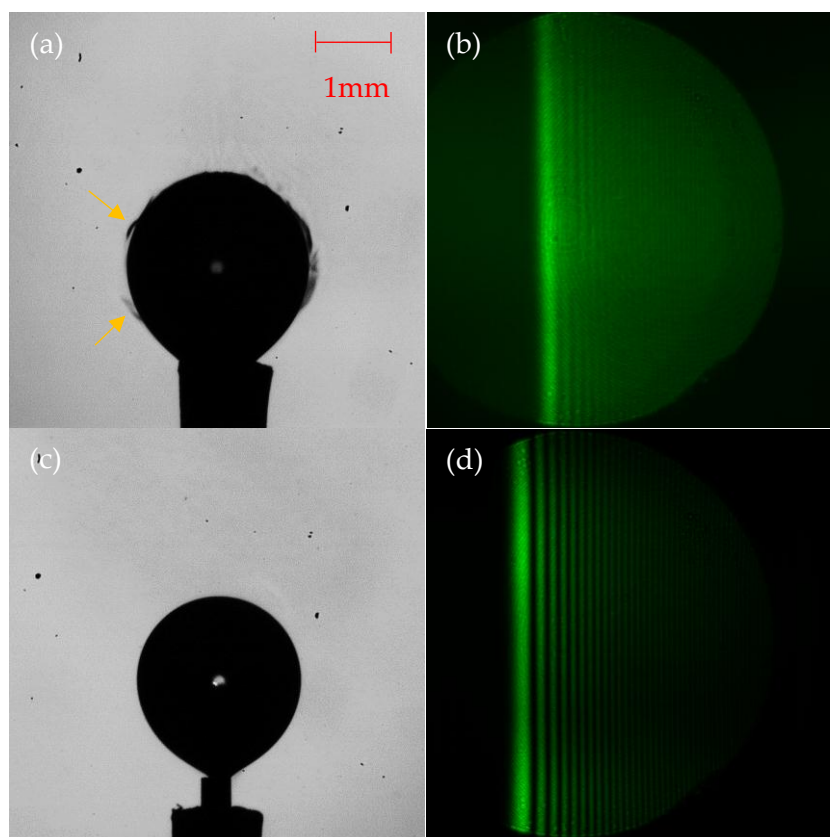


Figure 5-26 : Images ombroscopiques et signaux AEC obtenus pour deux gouttes avec des diamètres similaires mais un transfert inverse. Conditions de départ de l'expérience : (a,b) goutte contenant 95% de toluène et 5% d'acétone placée dans de l'eau pure (100%) ; (c,d) goutte contenant 100% de toluène placée dans une solution aqueuse composée de 95% d'eau et 5% d'acétone. Dans le deuxième cas le transfert est beaucoup plus lent et semble valider notre hypothèse d'un transfert essentiellement diffusif.

5.6.3 Résultats expérimentaux

La Figure 5-27 synthétise les résultats types obtenus pour une goutte de 2,9mm de diamètre initialement composée de toluène pur placée dans une suspension aqueuse dosée à 5% d'acétone. Pour l'intervalle de temps considéré, l'angle de diffusion de la première frange diminue de manière monotone. Il en est donc de même de l'indice qui diminue avec l'augmentation de la concentration en acétone de la goutte. Comme attendu après notre étude numérique, les diagrammes AEC sont d'autant plus décalés vers les grands angles que la concentration initiale est importante. A noter que notre dispositif ne permet pas de définir précisément l'instant de référence $t=0$ du fait de l'incertitude sur les temps nécessaires à l'injection et la stabilisation de la goutte. Un décalage temporel de quelques secondes est donc tout à fait possible.

La Figure 5-28 montre l'évolution temporelle de l'écart angulaire entre les deux premières franges. On sait que, dans le cas de gouttes homogènes, cet indicateur est surtout sensible au diamètre de la goutte. On constate ici que cet écart varie très peu, malgré quelques fluctuations en début d'acquisition, ce qui indique une très faible variation du diamètre de la

goutte, comme attendu. On rappelle que la position de la première frange et du premier AEC peuvent être calculés avec la théorie d'Airy par exemple (cf. Chapitre 2). Ce décalage pourrait être dû à un problème de calibration (positionnement du miroir du goniomètre ou changement des propriétés des fluides : légère évaporation de l'acétone ou une contamination du toluène dans l'aiguille lors du remplissage de la cuve) ou encore une différence de température entre celle mesurée dans la phase continue et celle de la goutte.

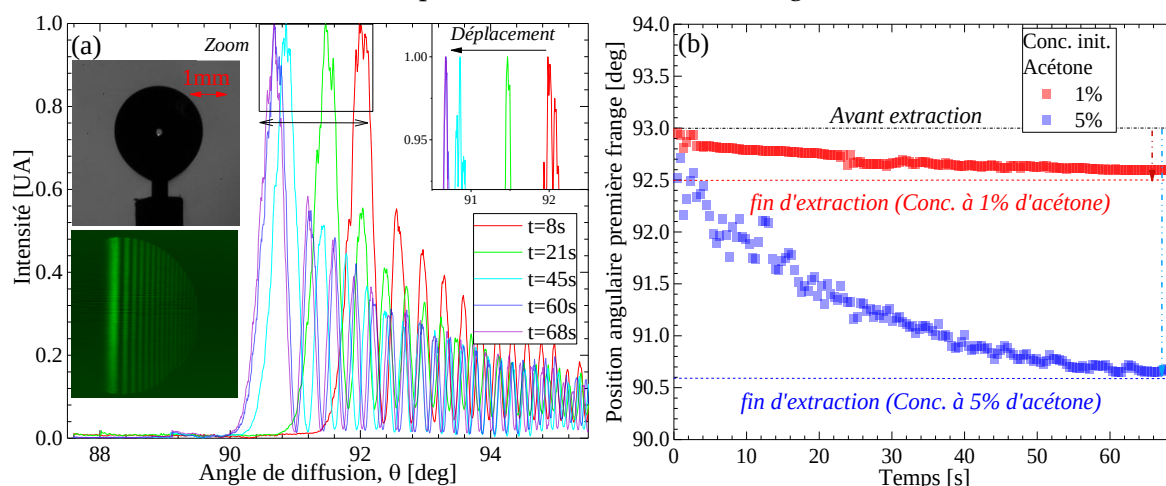


Figure 5-27 : Exemples de résultats expérimentaux : (a) image ombroscopique, image et profils DAC d'une goutte de 2900µm de diamètre composée initialement de toluène pur et qui se charge en acétone issu d'une suspension aqueuse à 5% en acétone. (b) Evolution de la position de la première frange de l'AEC au cours de l'extraction pour deux concentrations initiales en acétone du milieu externe (1% et 5%).

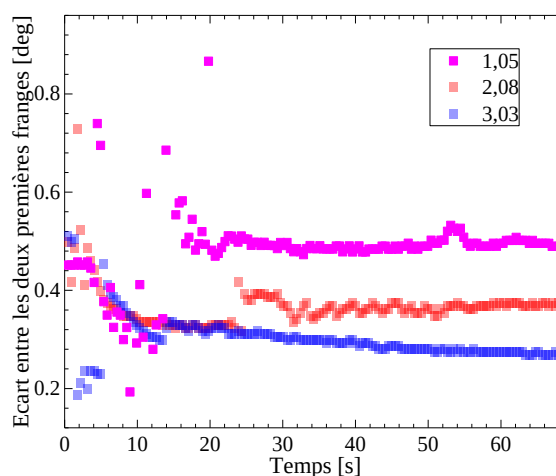


Figure 5-28 : Evolution au cours du temps de l'écart angulaire des franges de l'AEC pour des gouttes de 1 à 3mm.

5.7 Analyses des AEC

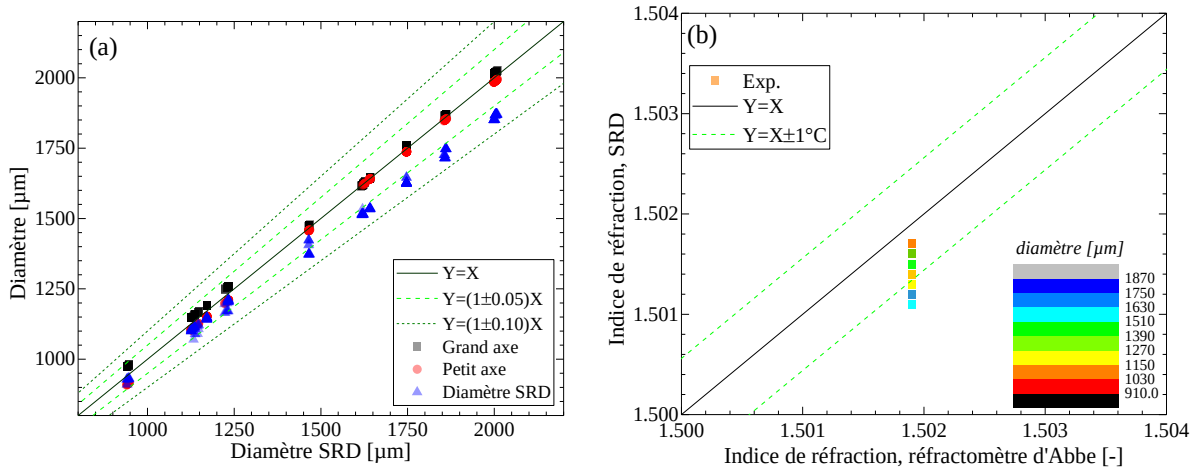
5.7.1 Forme de l'arc-en-ciel et autres caustiques

L'image ombroscopique de la Figure 5-27 montre très clairement que la goutte n'est pas sphérique. Pour les gouttes faiblement elliptiques, l'AEC, qui est une caustique de type pli, commence par devenir elliptique. A mesure que l'ellipticité de la goutte augmente, une se-

conde caustique (*hyperbolic-umbilic diffraction catastrophe* ou HDUC) apparaît et se rapproche progressivement de la caustique qualifiée d'AEC. Pour nos indices, l'AEC est proche de 90 deg, ce qui fait que la courbure (et donc le changement de courbure) des franges de l'AEC est très peu perceptible. A cela s'ajoute la grande résolution et donc le faible champ angulaire (inférieur à 10 deg) de notre dispositif expérimental. D'après Nye [136], l'apex de l'HUDC est confondu avec celui de l'AEC quand le rapport des diamètres vertical et horizontal est de l'ordre de :

$$\left(\frac{d_v}{d_h}\right)_{\text{critique}} = \sqrt{\frac{3m^2}{4(m^2-1)}} \quad (107)$$

Pour une goutte d'eau dans de l'air ($m \approx 1,333$), on a comme valeur critique $(d_v/d_h) \approx 1,309$. Pour nos indices, $m \approx 1,12$, on obtient comme rapport d'aspect critique $\approx 1,92$. Nous sommes donc très loin de pouvoir observer l'HUDC, ce qui n'est pas une mauvaise chose si l'on pense à la difficulté que représente la modélisation de cette caustique [32].



Nous avons quand même cherché à évaluer l'impact de l'ellipticité de nos gouttes en appliquant les mêmes outils que ceux développés pour l'analyse des AEC des trains de gouttes. Les résultats sont montrés dans les Figure 5-29 dans le cas de gouttes de toluène pur. Les diamètres retrouvés par SRD concordent avec les diamètres retrouvés par ombroscopie à 7% près. Quant aux indices retrouvés par SRD, ils correspondent à ceux mesurés au réfractomètre d'Abbe à 1,2°C près, sans que le diamètre de la particule ne les influence. Les différences avec l'ombroscopie et le réfractomètre sont très légèrement supérieures à ce qui a été obtenu sur des gouttes en ascension (5% et 1,1°C) mais elles restent comparables et acceptables. En première approximation, nous continuerons donc à assimiler nos gouttes à des sphères.

5.7.2 Inversions de signaux synthétiques

Un code d'inversion a été implémenté afin d'évaluer l'évolution des différents paramètres d'intérêt au cours de l'extraction. Pour le problème direct, il intègre les différents mo-

dèles de diffusion et le modèle électromagnétique (§ 5.4). L'inversion proprement dite est une inversion paramétrique comparable à celle implémentée pour l'analyse des nuages de gouttes. Elle cherche à déterminer les paramètres du problème (diamètre de la goutte, coefficient de diffusion et coefficient de distribution, concentrations initiales...) qui permettent de minimiser la différence (résidu), au sens des moindres carrés, entre signal AEC expérimental et signal AEC théorique. L'inversion consiste donc, à partir d'un diagramme expérimental choisi pour un instant donné, à itérer sur chacun des cinq paramètres (ceux du Tableau 11 sauf les coefficients de diffusion et le temps), et ceci, pour un certain nombre de pas de temps et une résolution angulaire (0,01 deg) raisonnables :

$$\varepsilon(t) = \left| \mathbf{I}_{\text{Exp}}(D_{\text{distri}}, C_1^0, C_2^0, d, t) - \mathbf{I}_{\text{Th}}(D_{\text{distri}}, C_1^0, C_2^0, d, t) \right|^2 \quad (108)$$

A chaque itération temporelle, tous les résidus $\varepsilon(t)$ sont comparés entre eux, le quintuplet solution est celui qui donne le résidu global le plus faible.

A noter que nous avons également implémenté une autre méthode inverse basée sur la comparaison de l'évolution temporelle des quantités $\theta_1, \theta_2, \theta_2 - \theta_1$ mais, faute de temps, nous n'en parlerons pas plus dans ce qui suit. De même, plutôt que d'itérer de manière systématique sur les paramètres de l'équation (108) il aurait fallu utiliser des méthodes de minimisation plus sophistiquées et plus efficaces numériquement comme l'algorithme de Levenberg-Marquardt [137].

La méthode d'inversion associée à l'équation (108) a d'abord été testée sur des AEC synthétiques. Pour des questions de temps de calcul et de stabilité numérique, c'est le modèle de la goutte rigide qui a été utilisé comme modèle de transfert. Les paramètres des différents cas testés sont résumés dans le Tableau 11. Afin de diminuer les plages de variation des paramètres d'itération, et donc les temps de calcul, certains paramètres sont estimés ou bornés à partir du signal AEC ou de données tirées de la littérature :

- La plage des diamètres est fixée autour du diamètre mesuré aux temps longs (une fois que la goutte est donc à nouveau homogène) et de l'écart angulaire entre les franges.
- Les coefficients de diffusion D_1 et D_2 sont pris de l'ordre de $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ et supposés constants durant l'expérience.
- Dans nos expériences, on sait que $C_2^0 < C_1^0$.
- La position de la première frange en fin d'extraction nous donne une bonne estimation de C_1^0 , ce qui limite également la plage de variation possible pour C_2^0 .

Tableau 11 : Paramètres choisis pour les signaux à inverser

Propriétés	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5
Diamètre initial [mm]	1	2	1	1	1
Coefficient de distribution [-]	0,86	0,86	0,75	0,86	0,86
Coefficient de diffusion de l'acétone (phase dispersée/continue) [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]	$2,7.10^{-9}$ $1,14.10^{-9}$	$2,7.10^{-9}$ $1,14.10^{-9}$	$2,7.10^{-9}$ $1,14.10^{-9}$	$2,7.10^{-9}$ $1,14.10^{-9}$	$3,5.10^{-9}$ $1,14.10^{-9}$
Concentrations initiales [%]	0 ; 5	0 ; 5	0,5 ; 5	0,5 ; 5	0 ; 5

On peut s'interroger sur l'influence du bruit dans la détermination des paramètres recherchés. La Figure 5-30 (a) représente un signal AEC synthétique (goutte de toluène pur de 0,7mm de diamètre dans une solution chargée à 1%), auquel on a additionné un bruit blanc. On remarque une concordance quasi parfaite des diagrammes. Le temps de décalage optimal estimé est de 4s au lieu des 5s utilisées pour le calcul direct, voir la Figure 5-30. Les autres paramètres sont parfaitement estimés. La méthode inverse développée est donc fonctionnelle malgré sa simplicité

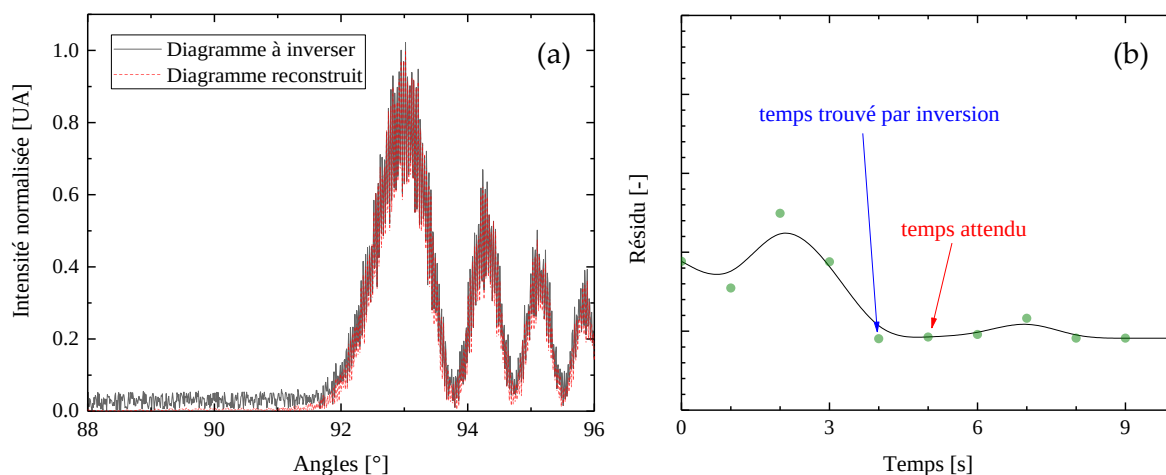


Figure 5-30 : (a) Signal simulé numériquement auquel un bruit blanc a été ajouté et signal retrouvé par inversion; (b) évolution du résidu en fonction du temps de décalage.

5.7.3 Inversion de signaux expérimentaux

5.7.3.1 Méthode et hypothèses

Outre les hypothèses du modèle de goutte rigide, voici les approximations utilisées et les autres hypothèses imposées pour inverser et contraindre le problème expérimental :

- Le coefficient de distribution est constant (indépendant de la température).
- Aucune évaporation de l'acétone n'est considérée.
- La contamination éventuelle du toluène avant la génération des gouttes est négligée.
- La masse volumique des phases est constante (pas d'influence de l'acétone).
- La température des fluides est connue et constante.
- La vitesse (éventuelle) des fluides pendant et juste après l'injection par exemple est négligée.
- L'évolution des indices de réfraction des phases se base sur des données expérimentales interpolées.
- Les diagrammes AEC expérimentaux sont interpolés aux mêmes angles que les diagrammes AEC simulés.

De fait, ces différentes hypothèses sont similaires à celles de Schombacher *et al.*, et Bauckhage et Lohner [12, 16] mais elles ont le mérite d'être explicitées. A noter que Schombacher *et al.* évoquent l'incertitude liée à la contamination du toluène durant la phase d'injection, mais ces auteurs ne prennent pas en compte l'influence des gradients internes sur l'AEC (faute de disposer d'un modèle électromagnétique *ad hoc*).

A noter que pour notre étude, il est très important de connaître précisément la température du système. En effet, une différence de 1°C peut aboutir à la détermination d'un coefficient de distribution ou d'une concentration initiale de la phase continue deux fois inférieurs à ceux attendus. Il est également important de rappeler que du fait du système d'injection, il nous est impossible d'enregistrer le diagramme AEC correspondant au temps réel d'injection de la goutte $t_{inj}=0$. Le temps $t=0$ indiqué dans les résultats qui suivent est donc le temps de démarrage de l'enregistrement des séries. Nous estimons qu'il peut être décalé d'environ $\Delta t = 1$ à 10 secondes par rapport au temps d'injection réel, $t=t_{inj}+\Delta t$. Ce décalage Δt sera traité comme une inconnue du problème dans la mesure où il est mal connu et qu'en deçà nos hypothèses ne sont visuellement pas vérifiées (stabilité de la goutte, vitesses nulles),...

5.7.3.2 Résultats

La Figure 5-31 montre l'évolution de la position de la première frange pour plusieurs diamètres de gouttes et plusieurs concentrations initiales de la phase continue (1% : en rouge, 2% en vert et 3% en bleu). Les temps courts et temps longs y sont définis de manière empirique comme les temps inférieurs à 30s et supérieurs à 200s respectivement.

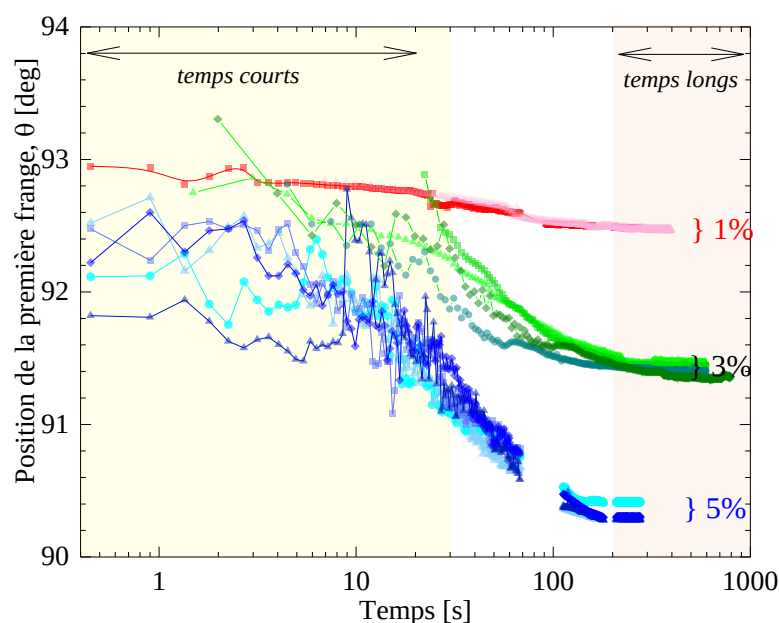


Figure 5-31 : Evolution temporelle de la position de la première frange de 12 signaux expérimentaux (trois concentrations initiales de la phase continue et différents diamètres de gouttes de 1,3 à 3 mm). Les zones vides autour de 80 et 200s sont liées au temps nécessaire pour transférer les images depuis la mémoire de la caméra vers le PC.

On constate que les courbes varient de manière très erratique durant les premières secondes, avant d'évoluer de manière plus monotone et même de converger aux temps longs. Aux premiers instants, les résultats sont nécessairement très sensibles aux conditions d'injection (difficiles à contrôler précisément) et aux mouvements fluides induits (écoulements internes et externes inévitables mais qui doivent relaxer après un certain temps). La convergence aux temps très longs indique simplement que le coefficient de distribution ne

dépend ni des concentrations initiales, ni de la dynamique du transfert. Nous sommes donc confrontés à un dilemme : analyser les signaux aux temps courts (forte influence des conditions initiales mais variations importantes des gradients) ou analyser les signaux aux temps longs (plus faible sensibilité aux conditions d'injection mais aussi des gradients).

5.7.3.2.1 Inversions aux temps courts

La Figure 5-32 (a) montre le diagramme AEC expérimental et celui reconstruit pour une concentration initiale en acétone de 1% de la phase continue lorsque que seuls les AEC aux temps courts sont analysés. La Figure 5-32 (b) présente l'image ombroscopique correspondante. Les cas (b, d) ont été obtenus pour des concentrations en acétone de 5%. Au final, le Tableau 12 compare les paramètres nominaux et ceux estimés par inversion. Le diamètre nominal est celui mesuré à partir des images ombroscopiques (petit axe).

Tableau 12 : comparaison des paramètres estimés par inversion des AEC aux temps courts et à 24°C.

	Paramètre	t [s]	d [mm]	C_2^0 [%]	C_1^0 [%]	D_{distri} [-]
Cas à 1%	Expérimental	6	2,80	0	1	0,86
	Reconstruit	3	2,65	0	0,5	0,9
Cas à 5%	Expérimental	24	2,55	0	5	0,86
	Reconstruit	24	2,40	0	5	0,8

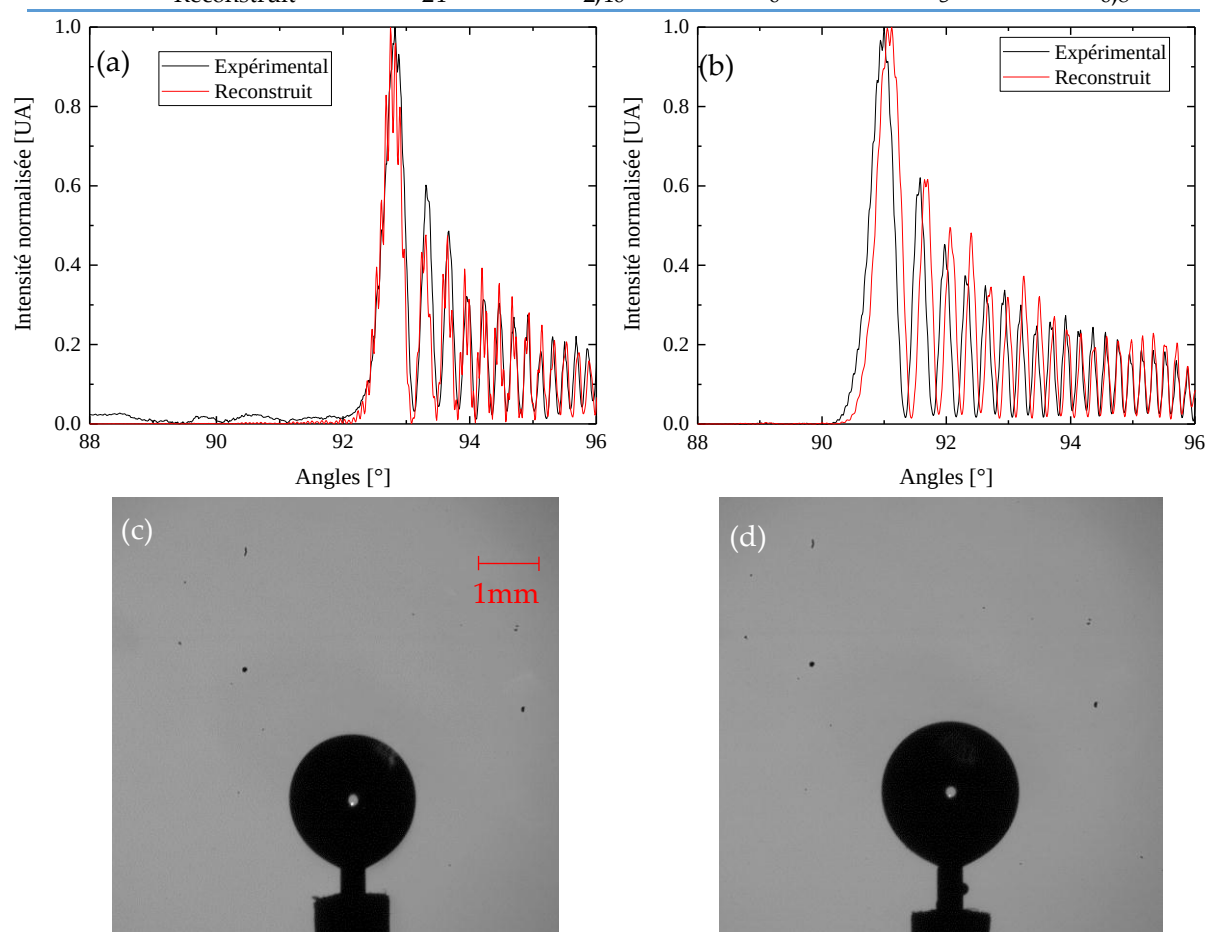


Figure 5-32 : Diagrammes AEC expérimental et reconstruit, et images ombroscopiques associées, pour une concentration initiale de la phase aqueuse en acétone de (a,c) 1% à 6s et (b,d) 5% à 24s.

On observe un bon accord tendanciel entre diagrammes expérimentaux et théoriques, même si à 5% on note un décalage angulaire assez notable. Au final, les concentrations initiales des phases, le coefficient de distribution (4 et 7%) et le diamètre (écart maximal de 6,5%) sont assez correctement estimés.

5.7.3.2.2 Inversion aux temps longs

La Figure 5-33 montre les mêmes types de résultats que la Figure 5-32 mais pour des temps longs (ici $t=300s$), voir le Tableau 13.

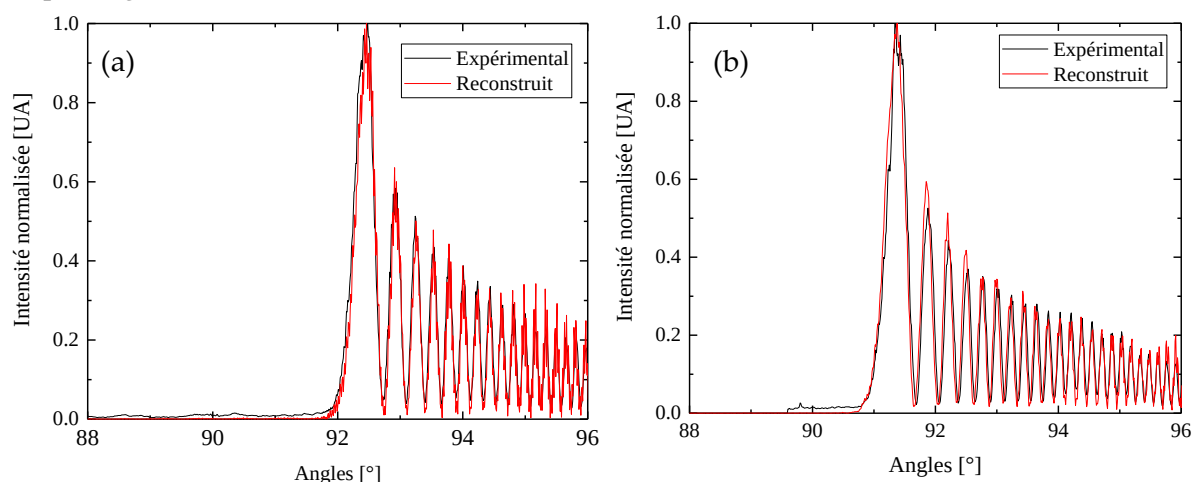


Figure 5-33 : Diagrammes AEC expérimental et reconstruit aux temps longs pour des concentrations en acétone (a) 1% et (b) 5% à 300s.

Tableau 13 : comparaison des paramètres estimés par inversion des AEC aux temps longs et à 24°C.

	Paramètre	d [mm]	C_2^0 [%]	C_1^0 [%]	D_{distrib} [-]
Cas à 1%	Expérimental	2,80	0	1	0,86
	Reconstruit	3,05	0	0,5	0,3
Cas à 5%	Expérimental	2,6	0	5	0,86
	Reconstruit	2,9	0	4,5	0,5

Graphiquement les diagrammes expérimentaux et reconstruits concordent très bien et même mieux qu'aux temps courts. Les paramètres recherchés sont également très correctement estimés à l'exception de D_{distrib} . A noter que, de manière étonnante, le coefficient de distribution retrouvé est très différent de celui attendu. Il semble que l'estimation de ces grandeurs soient liées par la méthode inverse alors que ce n'est pas le cas d'un point de vue théorique. Pour augmenter la résolution sur le coefficient de distribution à partir des données obtenues aux temps longs, on aurait donc tout intérêt à travailler à concentrations initiales parfaitement connues. Ceci n'est malheureusement pas possible pour C_2^0 avec des conditions d'injection qui sont (par définition) instationnaires.

5.7.3.2.3 Inversions à divers instants

Une autre méthode d'inversion est proposée. Cette méthode, similaire à celles utilisées précédemment, se base en fait non pas sur un seul diagramme expérimental, mais sur plu-

sieurs diagrammes expérimentaux enregistrés au cours de la même expérience. Il s'agit donc encore d'un problème de minimisation par moindres carrés, que l'on peut exprimer ainsi :

$$\varepsilon = \min \sum_{k=1}^N \left\| \mathbf{I}_{th,k}(D_{distri}, t_0) - \mathbf{I}_{ex,k}(D_{distri}, t_0) \right\|_2^2 \quad (109)$$

Les paramètres sur lesquels les itérations sont effectuées sont le coefficient de distribution et le temps initial, avec N le nombre de diagrammes expérimentaux, arbitrairement choisi égal à 5.

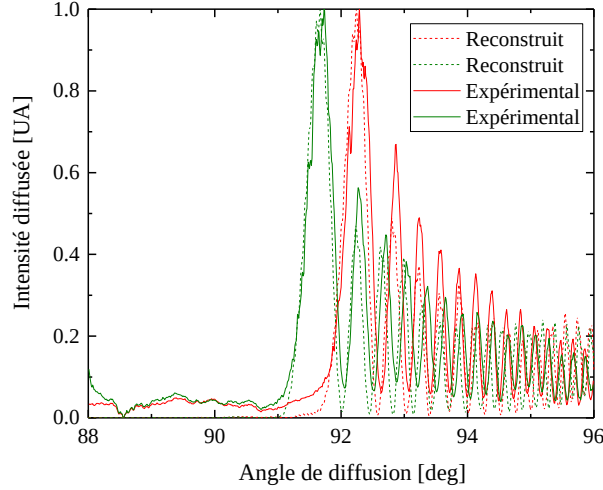


Figure 5-34 : Diagrammes expérimentaux et reconstruits d'une goutte de 2mm de diamètre, dans une solution initialement chargée à 5%. Le décalage temporel retrouvé est de 8s. Cinq diagrammes consécutifs, séparés d'un pas de 4s, sont utilisés pour l'inversion. Le premier et le dernier sont représentés (respectivement en rouge et vert).

La Figure 5-34 représente les diagrammes expérimentaux et reconstruits d'une goutte de 2mm de diamètre, dans une solution initialement chargée à 5%. Cinq diagrammes consécutifs, séparés d'un pas de 4s, sont utilisés pour l'inversion. Le premier et le dernier sont représentés (respectivement en rouge et vert). Le décalage temporel retrouvé entre expérience et théorie est de 8s. Le coefficient de distribution retrouvé est de 0,7.

5.8 Conclusion

Ce chapitre a principalement traité du transfert de matière entre une goutte sessile de toluène et une suspension aqueuse chargée en acétone. Nous n'avons pas pu étudier directement les transferts entre une goutte de mélange TBP/TPH et une solution l'acide nitrique pour des raisons de tenue à l'acidité de notre expérience, même si cela est techniquement réalisable. Quatre modèles de transfert moléculaire à symétrie radiale ont été implémentés. Ce sont tous des modèles quasi-stationnaires et diffusifs qui négligent les effets convectifs et les mouvements des fluides. Seuls deux de ces modèles sont à même de prendre en compte les gradients de concentration de la phase continue (externe). Un modèle de diffusion électromagnétique basé sur la TLM a été utilisé pour simuler la diffusion de la lumière et donc les AEC produits par ces objets (goutte, ou goutte + milieu externe) stratifiés en indice. Pour les inversions nous avons distingué deux cas : les signaux AEC juste après l'injection (quand

les gradients sont les plus forts) et les signaux AEC aux temps longs (quand la sensibilité aux conditions d'injection est a priori la plus faible). Les premiers résultats obtenus montrent que le contrôle de la température est là encore primordial si l'on souhaite obtenir une bonne estimation des paramètres du problème : diamètre de la goutte, coefficient de distribution, concentrations initiales, décalage temporel après injection... Avec nos conditions expérimentales et outils actuels, les inversions des AEC enregistrés peu après l'injection donnent des résultats légèrement meilleurs (erreur de 4 à 7% contre plus de 50%) sur l'estimation du coefficient de distribution par exemple. Il est vraisemblable qu'aux temps longs les gradients sont devenus si faibles que l'estimation de ce coefficient semble devenir dépendante des autres quantités recherchées alors que cela ne devrait pas être le cas. D'où, alors que les courbes de la Figure 5-31 sont visiblement moins bruitées aux temps longs, une sensibilité accrue au bruit de mesure et la perte de l'unicité de la solution. Quoi qu'il en soit, les estimations obtenues aux temps courts sont très prometteuses et même étonnamment bonnes si l'on considère que le modèle de goutte rigide ne prédit pas les gradients externes et la très grande simplicité de notre méthode inverse.



Chapitre 6 Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans le cadre d'une convention entre le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), le laboratoire IUSTI (unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université d'Aix-Marseille) et l'école doctorale « Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique » (ED 353 de l'université d'Aix-Marseille). La bourse de thèse a été financée par le CEA.

Ces recherches ont été initiées afin de mieux comprendre les phénomènes de transferts et les phénomènes physico-chimiques sur lesquels sont basés les appareils d'extraction liquide-liquide développés, notamment, au Laboratoire de Génie Chimique et d'Instrumentation (LGCI) du centre de Marcoule du CEA. Rappelons que ce type d'appareils est utilisé pour retraiter le combustible nucléaire usé *via* l'extraction des produits recyclables (notamment l'Uranium et le Plutonium) par des émulsions capables de transférer des éléments de la phase dispersée vers la phase continue ou *vice-versa*.

Pour mieux comprendre et caractériser ces transferts, nous avons développé des expériences de laboratoire avec des fluides non activés et une technique optique de caractérisation de gouttes uniques ou nuages de gouttes : la Diffractométrie Arc-en-Ciel (DAC). La DAC, principalement utilisée dans la littérature pour l'étude de gouttes dans un environnement gazeux, a été adaptée à l'étude des systèmes liquide-liquide. Couplée à différents modèles de diffusion de la lumière et d'inversion, la DAC permet d'obtenir des mesures *in situ* et non intrusives de la granulométrie et de l'indice de réfraction de gouttes homogènes. L'indice de réfraction est utilisé pour évaluer la composition des gouttes homogènes alors que la granulométrie permet d'obtenir la répartition de l'aire interfaciale par laquelle le solvant est extrait. Pour l'étude de la cinétique et physico-chimie du transfert, les études ont été réalisées en suivant le développement des gradients d'indice (et donc de concentration) à l'intérieur et à l'extérieur de gouttes sessiles. Couplée à des modèles de transferts moléculaires purement diffusifs, le suivi temporel des signaux DAC permet d'évaluer les constantes de

distribution et de diffusion (parfois mal connues) des différentes espèces. La connaissance de tous ces paramètres, ainsi que ceux obtenus en parallèle sur des systèmes di ou triphasiques (vitesse, déformation, ...), est fondamentale pour la compréhension des phénomènes, de même que la modélisation et l'optimisation des caractéristiques des appareils susmentionnés.

La progression et les résultats de ces travaux de thèse sont rappelés ci-dessous avec les perspectives qui en découlent.

Dans un premier temps, les principes sous-jacents du phénomène d'arc-en-ciel (AEC) ainsi que les modèles électromagnétiques et approximations les plus utilisés pour prédire les propriétés de ce phénomène optique ont été présentés. Certains de ces modèles sont rigoureux, comme la Théorie de Lorenz-Mie (TLM), alors que d'autres, comme l'Optique géométrique (OG), la Théorie d'Airy et l'approximation dérivée de la CAM, ont une précision limitée mais sont numériquement plus efficaces. Le principe de la DAC classique, qui se base sur l'analyse du phénomène d'AEC produit par des gouttes de liquide dans de l'air, a été rappelé et discuté. Les spécificités des AEC étudiés dans cette thèse (localisation vers l'avant, contraste maximal pour la polarisation parallèle, etc.) diffèrent des AEC usuels. Ces spécificités sont attribuées au faible indice relatif et au très grand paramètre de taille des gouttes considérées. Dans ces conditions, les prédictions de la théorie d'Airy ou de l'approximation dérivée de la CAM se révèlent très imprécises. Cela a donc motivé notre choix d'utiliser principalement la TLM pour réaliser les modélisations et inversions. Les limites et avantages des deux configurations de DAC (sur goutte unique et nuages) ont également été évalués et discutés.

Dans un second temps, les aspects techniques des deux principaux montages optiques développés au cours de cette thèse ont été détaillés, à savoir : le montage DAC et le montage d'ombroscopie (imagerie en transmission utilisée pour l'obtention de mesures complémentaires des diamètres). Un réfractomètre d'Abbe a également été utilisé pour obtenir une mesure complémentaire de l'indice de réfraction des solutions mères (TPH avec une portion variable de Marcol pour la phase dispersée et de l'eau pour la phase continue). Ensuite, les méthodes de traitement et d'inversion des signaux DAC ont été présentées, comparées entre elles et discutées. Des facteurs comme la qualité de la discrétisation des histogrammes, l'importance du modèle de diffusion de la lumière utilisée pour résoudre le problème direct, le nombre de gouttes nécessaires pour obtenir des inversions stables, etc.... ont été étudiés sur des signaux AEC synthétiques.

Dans un troisième temps, les résultats des expériences sur les gouttes en écoulement ont été exposés et confrontés, en fonction notamment de la méthode inverse utilisée. De ces travaux, il est ressorti que parmi les méthodes implémentées, c'est la méthode basée sur la comparaison directe des signaux AEC expérimentaux et ceux simulés par TLM qui donne les meilleurs résultats sur gouttes uniques, mais au prix de longs calculs préalables (constitution des abaques TLM). Les autres méthodes donnent cependant des résultats acceptables. La méthode basée sur l'analyse de la fréquence d'ondulation par exemple donne une assez bonne estimation du diamètre des gouttes (avec une simple transformée de Fourier et

quelques calculs préliminaires) mais pas d'estimation de la composition de la goutte. Pour les nuages de gouttes, parmi les différentes méthodes testées, celles qui présentent la meilleure résolution et la plus grande stabilité sont des méthodes de minimisation, au sens des moindres carrés, de type estimation de paramètres (distributions mono à tri modales) et une méthode de type Monte Carlo. Les résultats obtenus sur la composition et le diamètre des gouttes sont en excellent accord avec les techniques de référence, dans la limite des incertitudes liées à nos conditions opératoires (la principale étant le contrôle de la température de l'expérience). De manière très classique, les différences sur les estimations des écarts-types des distributions granulométriques sont un peu plus conséquentes. Une correction en volume a été appliquée aux données ombroscopiques, sans que cela n'améliore de manière substantielle l'accord. La ségrégation des tailles des gouttes au sein des nuages et les différences importantes entre la dimension et la forme des volumes de mesure DAC et ombroscopique pourraient expliquer ces écarts. De même, un manque de dynamique et résolution de la technique DAC envers les plus petites gouttes a été évoqué (mais non démontré). À noter que, le dispositif DAC, techniquement très similaire à un diffractomètre à l'angle critique (technique CARS [93]), a été testé avec succès sur des nuages de bulles. Ce qui a démontré que ce dispositif et nos outils numériques pouvaient être utilisés pour l'étude de bien d'autres couples liquide-liquide.

Dans un quatrième temps, le transfert instationnaire de matière entre deux phases liquides, et plus particulièrement d'un milieu continu vers une goutte, a été étudié sur une goutte sessile. Cette étude de faisabilité a également été réalisée avec des fluides : l'acétone (soluté), le toluène (solvant) et l'eau (phase aqueuse) différents de ceux utilisés lors du retraitement du combustible nucléaire usé. Quatre modèles de diffusion moléculaire ont été implémentés afin de prédire l'évolution des profils de concentration au cours du temps. Ces modèles ont été couplés à un modèle de diffusion électromagnétique basé sur la TLM pour simuler, *in fine*, les AEC produits par des objets (goutte, ou goutte plus son environnement) stratifiés radialement en concentration. Bien que le modèle de diffusion électromagnétique ait une résolution en variation d'indice limitée du fait des paramètres de taille hors normes des gouttes sessiles, une première étude d'inversion de signaux AEC synthétiques et expérimentaux a pu être réalisée. Elle a permis de montrer que le contrôle de la température est primordial pour retrouver les paramètres du problème (taille, concentrations initiales, temps d'injection, constantes de diffusion et de distribution). Les inversions effectuées aux temps courts (trente premières secondes) donnent de meilleurs résultats, sur le coefficient de distribution notamment, malgré une sensibilité très probablement accrue aux conditions d'injection.

Au final, les résultats expérimentaux obtenus durant ce travail ont été jugés encourageants et assez conformes à nos prédictions numériques et aux spécifications attendues. Les nombreux outils développés ont permis d'accroître de manière très significative nos capacités de diagnostic des écoulements liquide-liquide en termes de granulométrie, de mesure de composition et de caractérisation des gradients de concentration (même si, faute de temps, nos résultats dans ce domaine sont moins aboutis).

Parmi les voies d'amélioration, on peut citer celles qui sont à la fois les plus importantes et réalistes. Une meilleure régulation de la température de l'expérience, ou son contrôle plus précis à l'aide d'une autre voie (optique ou non), est impérative pour espérer atteindre la résolution limite et réelle de la technique DAC. Ceci permettrait de diminuer de manière notable les incertitudes mais aussi les temps de calcul (directs et inverses). Il conviendrait également d'étendre les capacités du système d'injection pour pouvoir produire des nuages avec granulométrie plus variée, et surtout plus fine et stable dans le temps. Ceci est indispensable pour évaluer plus précisément la résolution et la dynamique limites de la technique DAC sur gouttes (ou bulles) en écoulement. Il conviendrait aussi d'améliorer le dispositif de génération des gouttes sessiles de façon à diminuer leur diamètre (problèmes liés au code électromagnétique multicouches et l'hypothèse de convection négligeable), de même qu'améliorer sa reproductibilité et sa stabilité dans le temps. Les méthodes inverses doivent être développées et stabilisées. Pour les nuages, la méthode d'estimation de paramètres basée sur une méthode itérative, qui nécessite des temps de calcul assez importants, pourraient être remplacée par une méthode de minimisation plus sophistiquée [137]. Il en est de même pour les données obtenues sur la goutte sessile. Dans ce dernier cas, il faudrait également fiabiliser et accélérer la résolution du problème de la diffusion moléculaire.

On peut également dresser une liste, non exhaustive, des perspectives à ce travail. La DAC pourrait tout d'abord être utilisée sur d'autres systèmes extractants, notamment celui utilisé lors du retraitement du combustible nucléaire usé ou celui initialement proposé pour ces expériences (sans uranium ou plutonium) : acide nitrique (soluté), eau (phase aqueuse), TBP/TPH (solvant). Bien que cela soit beaucoup plus délicat, on pourrait envisager d'utiliser la DAC sur des colonnes standards d'extraction, à section cylindrique, en se basant sur des développements récents sur la prise en compte de l'astigmatisme [138]. Quoi qu'il en soit, il nous paraît également clair que la DAC ne pourra probablement être employée sur des colonnes d'extraction liquide-liquide semi-industrielles du fait notamment des vibrations ou des éléments de garnissage métalliques. Une colonne de laboratoire, avec garnissages transparents, pourrait peut-être constituer une alternative. L'impossibilité de déterminer la concentration absolue en gouttes des nuages reste un point faible de la technique DAC qu'il conviendrait d'étudier sérieusement. Pour les gouttes sessiles, il serait intéressant de parvenir à identifier des couples fluides avec un sens d'extraction plus stable thermodynamiquement et qui induisent une déformation plus faible de la goutte. A l'inverse, travailler avec des fluides qui induisent une déformation encore plus importante de la goutte serait intéressant pour étudier la caustique ombilic hyperbolique, et ainsi valider des modèles avancés d'optique géométrique et physique *ad hoc* [92, 120]. L'étude des transferts sur une goutte unique en ascension serait bien évidemment très intéressante et, il faut le reconnaître, plus réaliste du point de vue applicatif et plus conforme aux simulations les plus abouties du LGCI [139]. Expérimentalement, ceci nécessiterait d'augmenter le nombre de caméras ou bien de développer un banc optique asservi, ou encore une reproductibilité parfaite des conditions d'injection (mesures répétitives décalées temporellement). Le couplage de la DAC avec des

techniques interférométriques de champ, comme l'holographie numérique en ligne [140], semble être également une perspective d'avenir de ce travail [141, 142].

Chapitre 7 Références

1. Bolton, G., W. Korchinsky, and R. Waterfall, *Imaging immiscible liquid-liquid systems by capacitance tomography*. Chemical Engineering Research and Design, 1999. **77**(8): p. 699-708.
2. Combette, P., *Caractérisation d'une émulsion au moyen de capteurs ultrasonores spécifiques*, 2000, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2: Montpellier.
3. Onofri, F.R.A. and S. Barbosa, *Métrologie laser pour la mécanique des fluides: granulométrie et techniques spectroscopiques*, Lavoisier, Editor 2012: Paris.
4. Xu, R., *Particle characterization: Light scattering methods* 2001, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
5. Lamadie, F., L. Bruel, and M. Himbert, *Digital holographic measurement of liquid-liquid two-phase flows*. Optics and Lasers in Engineering, 2012. **50**(12): p. 1716-1725.
6. Dehaeck, S., J.P.A.J. van Beeck, and M.L. Riethmuller, *Extended glare point velocimetry and sizing for bubbly flows*. Experiments in Fluids, 2005. **39**(2): p. 407-419.
7. Brunel, M., S. Coetmellec, G. Gréhan, and H. Shen, *Interferometric out-of-focus imaging simulator for irregular rough particles*. Journal of the European Optical Society-Rapid publications, 2014. **9**: p. 14008.
8. Amokrane, A., *Étude et modélisation du comportement de la phase dispersée dans une colonne pulsée: application à un procédé de précipitation oxalique*, 2014, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I: Lyon.
9. Dherbecourt, D., *Influence d'une phase dispersée sur le mélange dans l'écoulement de Taylor-Couette*, 2015, Thèse de doctorat, Université de Toulouse: Toulouse.
10. Lemoine, F. and G. Castanet, *Temperature and chemical composition of droplets by optical measurement techniques: a state-of-the-art review*. Experiments in Fluids, 2013. **54**(7).
11. Wu, X., Y. Wu, S. Saengkaew, S. Meunier-Guttin-Cluzel, G. Gréhan, L. Chen, and K. Cen, *Concentration and composition measurement of sprays with a global rainbow technique*. Measurement Science and Technology, 2012. **23**(12): p. 125302.
12. Lohner, H., K. Bauckhage, and E.H. Schombacher, *Characterization of droplets in liquid-liquid extraction by laser-optical measurement techniques*. Chemical Engineering & Technology, 1998. **21**(4): p. 337-341.
13. Lohner, H., P. Lehmann, and K. Bauckhage, *Detection based on rainbow refractometry of droplet sphericity in liquid-liquid systems*. Applied Optics, 1999. **38**(7): p. 1127-1132.
14. Draine, B.T. and P.J. Flatau, *Discrete-dipole approximation for scattering calculations*. JOSA A, 1994. **11**(4): p. 1491-1499.
15. Vetrano, M.R., J.P.A.J. van Beeck, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry: improvements in the data inversion algorithm and validation technique in liquid-liquid suspension*. Applied Optics, 2004. **43**(18): p. 3600-7.
16. Schombacher, E.H. and K. Bauckhage, *Determination of concentrations and concentration gradients of droplets within ternary liquid/liquid-systems by rainbow refractometry*. Chemische Technik, 1997. **49**(3): p. 125-131.
17. Schombacher, E.H., P. Lehmann, T. Wriedt, and K. Bauckhage. *Characterization of droplets in Liquid/Liquid-Extraction by laseroptical measurement techniques*. in *International Symposium on Liquid-Liquid Two Phase Flow and Transport Phenomena*. 1998. Ankara (Turquie).
18. Mišek, T., R. Berger, and J. Schröter, *Standard test systems for liquid extraction studies*. EFCE Publ. Ser 1985, Rugby, Angleterre: Institution of Chemical Engineers for the European Federation of Chemical Engineering.
19. van de Hulst, H.C., *Light scattering by small particles* 1957, New York: Courier Corporation.
20. Hovenac, E.A. and J.A. Lock, *Assessing the contributions of surface waves and complex rays to far-field Mie scattering by use of the Debye series*. JOSA A, 1992. **9**(5): p. 781-795.

Références

21. Debye, P., *Der lichtdruck auf kugeln von beliebigem material*, in *Ann. Phys.* 1909. p. 57-136.
22. Stavroudis, O.N., *The mathematics of Geometrical and Physical Optics* 2006, Weinheim: Wiler-VCH Verlag & Co. KGaA.
23. Können, G. and J. De Boer, *Polarized rainbow*. *Applied optics*, 1979. **18**(12): p. 1961-1965.
24. Sentis, M.P.L., F.R.A. Onofri, L. Méès, and S. Radev, *Scattering of light by large bubbles: Coupling of geometrical and physical optics approximations*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016. **170**: p. 8-18.
25. Davis, G.E., *Scattering of Light by an Air Bubble in Water*. *Journal of the Optical Society of America*, 1955. **45**(7): p. 572-581.
26. Ren, K.F., F.R.A. Onofri, C. Rozé, and T. Girasole, *Vectorial complex ray model and application to two-dimensional scattering of plane wave by a spheroidal particle*. *Optics Letters*, 2011. **36**(3): p. 370-372.
27. Möbius, W., *Zur Theorie des Regenbogens und ihrer experimentellen Prüfung*. *Annalen der physik*, 1910. **338**(16): p. 1493-1558.
28. Lock, J.A. and F. Xu, *Optical caustics observed in light scattered by an oblate spheroid*. *Applied Optics*, 2010. **49**(8): p. 1288-1304.
29. Lock, J.A., *Ray scattering by an arbitrarily oriented spheroid. II. Transmission and cross-polarization effects*. *Applied Optics*, 1996. **35**(3): p. 515-531.
30. Yu, H., F. Xu, and C. Tropea, *Spheroidal droplet measurements based on generalized rainbow patterns*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013. **126**: p. 105-112.
31. Muinonen, K., T. Nousiainen, P. Fast, K. Lumme, and J.I. Peltoniemi, *Light scattering by Gaussian random particles: Ray optics approximation*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1996. **55**(5): p. 577-601.
32. Onofri, F.R.A., K.F. Ren, M. Sentis, Q. Gaubert, and C. Pelce, *Experimental validation of the vectorial complex ray model on the inter-caustics scattering of oblate droplets*. *Opt Express*, 2015. **23**(12): p. 15768-73.
33. Airy, G.B., *On the intensity of light in the neighbourhood of a caustic*. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 1838. **6**(3): p. 397-403
34. Adam, J.A., *The mathematical physics of rainbows and glories*. *Phys. Rep.*, 2002. **356**(4-5): p. 229-365.
35. Nye, J.F., *Natural Focusing and Fine Structure of Light: Caustics and Wave Dislocations* 1999, London: IOP Publishing Ltd.
36. Goodman, J.W., *Introduction to Fourier Optics*. Mac. Graw-Hill, New York, 1960.
37. Watson D.M., *Diffraction from raindrops*, 2004: Physics lecture notes, Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, USA.
38. Abramowitz, M. and I. Stegun, *Handbook of Mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables* 1964, New-York: Dover publications inc.
39. Chang, S.C., J.M. Jin, J. Jin, and S. Zhang, *Computations of Special Functions* 1996, New-York: John Wiley & Sons.
40. Ouedraogo, M., *Arc-en-Ciel global: développement d'une technique non intrusive de mesure d'indices et de tailles*, 2005, Université de Provence, Marseille, France: Marseille.
41. van Beeck, J.P.A.J. and M.L. Riethmuller. *Rainbow thermometry with a pulsed laser*. in *9th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 1998. Lisbonne (Portugal).
42. Wilms, J. and B. Weigand. *Mass transfer in evaporating binary mixture droplets*. in *10th international conference on liquid atomization and spray systems*. 2006. Kyoto (Japon).
43. Nussenzveig, H.M., *Diffraction effects in semiclassical scattering* 1992, Cambridge: Cambridge University Press.
44. Khare, V. and H.M. Nussenzveig, *Theory of the Rainbow*. *Physical Review Letters*, 1974. **33**(16): p. 976-980.
45. Pena, O. and U. Pal, *Scattering of electromagnetic radiation by a multilayered sphere*. *Computer Physics Communications*, 2009. **180**(11): p. 2348-2354.

46. Bonin, D., *Développement de la réfractométrie d'arc-en-ciel pour l'étude de l'évaporation de gouttes individuelles en écoulement*, 2011, Thèse de doctorat, INSA de Rouen: Rouen.
47. Mie, G., *Beiträge zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, 1908. **330**(3): p. 377-445.
48. Bohren, C. and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 1983, New-York: Wiley.
49. Xu, R., *Particle characterization : light scattering methods* 2002, Dordrecht: Kluwert Academic Publisher.
50. Onofri, F., G. Grehan, and G. Gouesbet, *Electromagnetic Scattering From a Multilayered Sphere Located in an Arbitrary Beam*. Applied Optics, 1995. **34**(30): p. 7113-7124.
51. Onofri, F., *Prise en compte des dimensions finies des faisceaux d'éclairage en granulométrie optique: anémométrie phase Doppler, applications aux diagnostics des milieux diphasiques*, 1995, Thèse de doctorat, Université de Rouen: Rouen.
52. Onofri, F., *Diagnostics Optiques des Milieux Multiphasiques*, 2005, Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), Université de Provence, Marseille.
53. Onofri, F., A. Lenoble, H. Bultynck, and P.-H. Guéring, *High-resolution laser diffractometry for the on-line sizing of small transparent fibres*. Optics Communications, 2004. **234**(1-6): p. 183-191.
54. Yang, W., *Improved recursive algorithm for light scattering by a multilayered sphere*. Applied Optics, 2003. **42**(9): p. 1710-1720.
55. DeVoe, H., *Optical properties of molecular aggregates. I. Classical model of electronic absorption and refraction*. The Journal of chemical physics, 1964. **41**(2): p. 393-400.
56. van Beeck, J.P.A.J. and M.L. Riethmuller, *Rainbow phenomena applied to the measurement of droplet size and velocity and to the detection of nonsphericity*. Applied Optics, 1996. **35**(13): p. 2259-2266.
57. Saengkaew, S., T. Charinpanikul, C. Laurent, Y. Biscos, G. Lavergne, G. Gouesbet, and G. Grehan, *Processing of individual rainbow signals*. Experiments in Fluids, 2010. **48**(1): p. 111-119.
58. Roth, N., K. Anders, and A. Frohn, *Refractive-index measurements for the correction of particle sizing methods*. Applied Optics, 1991. **30**(33): p. 4960-4965.
59. Sankar, S., K. Ibrahim, D. Buermann, M. Fidrich, and W. Bachalo. *An integrated phase Doppler/rainbow refractometer system for simultaneous measurement of droplet size, velocity and refractive index*. in *3rd International Conference on Optical Particle Sizing*. 1993. Yokohama (Japan): Keio Univ., Dep. Mech. Eng. Hiyoshi, Japon.
60. Bakic, S., F. Xu, N. Damaschke, and C. Tropea, *Feasibility of Extending Rainbow Refractometry to Small Particles Using Femtosecond Laser Pulses*. Particle & Particle Systems Characterization, 2009. **26**(1-2): p. 34-40.
61. Wilms, J., N. Roth, B. Weigand, and S. Arndt. *Determination of the composition of multicomponent droplets by rainbow refractometry*. in *12th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*. 2004. Lisbonne (Portugal).
62. Song, F., C. Xu, S. Wang, and Y. Yan, *An optimization scheme for the measurement of liquid jet parameters with rainbow refractometry based on Debye theory*. Optics Communications, 2013. **305**: p. 204-211.
63. Onofri, F.A., M. Krzysiek, J. Mroczka, K.-F. Ren, S. Radev, and J.-P. Bonnet, *Optical characterization of bubbly flows with a near-critical-angle scattering technique*. Experiments in Fluids, 2009. **47**(4-5): p. 721-732.
64. Anders, K., N. Roth, and A. Frohn. *Study of the evaporation and combustion of droplets by a new optical sizing method*. in *Proceedings of the Sixth International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics*. 1987. San Diego (Etats-Unis).
65. Roth, N., K. Anders, and A. Frohn, *Simultaneous measurement of temperature and size of droplets in the micrometer range*. Journal of Laser Applications, 1990. **2**(1): p. 37-42.

66. Onofri, F.R.A., M.A. Krzysiek, S. Barbosa, V. Messenger, K.-F. Ren, and J. Mroczka, *Near-critical-angle scattering for the characterization of clouds of bubbles: particular effects*. Appl. Opt, 2011. **50**(30): p. 5759-5769.
67. Saengkaew, S., T. Charinpanitkul, H. Vanisri, W. Tanthapanichakoon, Y. Biscos, N. Garcia, G. Lavergne, L. Mees, G. Gouesbet, and G. Grehan, *Rainbow refractometry on particles with radial refractive index gradients*. Experiments in Fluids, 2007. **43**(4): p. 595-601.
68. Wilms, J., G. Grehan, and G. Lavergne, *Global rainbow refractometry with a selective imaging method*. Particle & Particle Systems Characterization, 2008. **25**(1): p. 39-48.
69. Hattori, H., H. Kakui, H. Kurniawan, and K. Kagawa, *Liquid refractometry by the rainbow method*. Applied optics, 1998. **37**(19): p. 4123-4129.
70. van Beeck, J.P.A.J., D. Giannoulis, L. Zimmer, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry for droplet-temperature measurement*. Optics Letters, 1999. **24**(23): p. 1696-1698.
71. Tropea, C., *Optical Particle Characterization in Flows*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2011. **43**(1): p. 399-426.
72. Saengkaew, S., V. Bodoc, G. Lavergne, and G. Grehan, *Application of global rainbow technique in sprays with a dependence of the refractive index on droplet size*. Optics Communications, 2013. **286**: p. 295-303.
73. Hom, J. and N. Chigier, *Rainbow refractometry: simultaneous measurement of temperature, refractive index, and size of droplets*. Applied Optics, 2002. **41**(10): p. 1899-1907.
74. Saengkaew, S., D. Bonin, and G. Gréhan. *On the Measurements of Particles Smaller than 20 μm by Global Rainbow Refractometry*. in *Multiphase Flow: The Ultimate Measurement Challenge: Proc. of The 5th Int. Symp. on Measurement Techniques for Multiphase Flows (5th ISMTMF); 2nd Int. Wrkshp. on Process Tomography (IWPT-2)(As a part of ISMTMF); 5th ISMTMF/IWPT-2, 2006-Macau/Zhuhai)*. 2007. AIP Publishing.
75. Krzysiek, M., *Particle systems characterization by inversion of critical light scattering patterns*, 2009, Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université: Marseille.
76. Saengkaew, S., D. Bonin, and G. Gréhan. *Réfractométrie d'arc-en-ciel Global à faisceau pulsé: Estimation des concentrations et des distances inter-particulaire*. in *Congrès Francophone de Techniques Laser*. 2010. Vandœuvre-lès-Nancy.
77. Toon, O.B. and T. Ackerman, *Algorithms for the calculation of scattering by stratified spheres*. Applied Optics, 1981. **20**(20): p. 3657-3660.
78. Saengkaew, S., G. Godard, J. Blaisot, and G. Gréhan, *Experimental analysis of global rainbow technique: sensitivity of temperature and size distribution measurements to non-spherical droplets*. Experiments in Fluids, 2009. **47**(4-5): p. 839-848.
79. Nye, J.F., *Rainbow scattering from spheroidal drops—an explanation of the hyperbolic umbilic foci*. Nature 1984. **312**(5994): p. 531-532.
80. Marston, P.L. and E.H. Trinh, *Hyperbolic umbilic diffraction catastrophe and rainbow scattering from spheroidal drops*. Nature, 1984. **312**: p. 529-531.
81. Berry, M.V., J.F. Nye, and F.J. Wright, *The Elliptic Umbilic Diffraction Catastrophe*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1979. **291**(1382): p. 453-484.
82. Borghi, R., *On the numerical evaluation of cuspid diffraction catastrophes*. Journal of the Optical Society of America A, 2008. **25**(7): p. 1682-1690.
83. Onofri, F., D. Blondel, G. Gréhan, and G. Gouesbet, *On the Optical Diagnosis and Sizing of Spherical Coated and Multilayered Particles with phase-Doppler anemometry*. Particle & Particle Systems Characterization, 1996. **13**(2): p. 104-111.
84. Schneider, M., E.D. Hirtleman, H. Saleheen, D.Q. Chowdhury, and S.C. Hill. *Rainbows and radially-inhomogeneous doplets*. in *3rd International Conference on Optical Particle Sizing*. 1993. Yokohama (Japan).

85. Schneider, M. and E.D. Hirleman, *Influence of internal refractive index gradients on size measurements of spherically-symmetric particles by Phase Doppler Anemometry*, in *ILASS Americas 1992, San Ramon CA (US)*1994. p. 2379-2388.
86. Vetrano, M.R., J.P.A.J. van Beeck, and M.L. Riethmuller, *Assessment of refractive index gradients by standard rainbow thermometry*. *Applied optics*, 2005. **44**(34): p. 7275-7281.
87. Onofri, F., M. Krzysiek, and J. Mroccka, *Critical angle refractometry and sizing of bubble clouds*. *Optics Letters*, 2007. **32**(14): p. 2070-2072.
88. Onofri, F., *Critical Angle Refractometry for Simultaneous Measurement of Particles in Flow: Size and Relative Refractive Index*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1999. **16**(3): p. 119-127.
89. van Beeck, J.P.A.J. and M.L. Riethmuller, *Nonintrusive measurements of temperature and size of single falling raindrops*. *Applied Optics*, 1995. **34**(10): p. 1633-1639.
90. van Beeck, J.P.A.J. and M.L. Riethmuller, *Simultaneous determination of temperature and size of droplets from the rainbow using Airy theory*, in *Developments in Laser Techniques and Applications to Fluid Mechanics*1996, Springer. p. 330-339.
91. van Beeck, J.P.A.J., L. Zimmer, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry for mean temperature and size measurement of spray droplets*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2001. **18**(4): p. 196-204.
92. Onofri, F.R.A., S. Radev, M. Sentis, and S. Barbosa, *Physical-optics approximation of near-critical-angle scattering by spheroidal bubbles*. *Optics Letters*, 2012. **37**(22): p. 4780-4782.
93. Marston, P.L., *Critical angle scattering by a bubble: physical-optics approximation and observations*. *Journal of the Optical Society of America*, 1979. **69**(9): p. 1205-1211.
94. Hansen, P.C., *Regularization tools, a Matlab package for analysis and solution and solution of discrete ill-posed problems*. *Numerical Algorithms*, 1994. **6**(1): p. 1-35.
95. Hansen, P.C., V. Pereyra, and G. Scherer, *Least Squares Data Fitting with Applications* 2012, Baltimore, MA: Johns Hopkins University Press.
96. Brauer, H., *Grundlagen der Einphasen-und Mehrphasenströmung*. Vol. 2. 1971, Francfort-sur-le-Main, Allemagne: Sauerländer.
97. Clift, R., J.R. Grace, and M.E. Weber, *Bubbles, drops, and particles* 1978, New York, Etats-Unis: Academic Press.
98. Mišek, T., *Recommended systems for liquid extraction studies* 1978, Rugby, Angleterre: Institution of Chemical Engineers for the European Federation of Chemical Engineering.
99. Pistikopoulos, E.N., M.C. Georgiadis, and A.C. Kokossis, *21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Vol. 29. 2011, Chalkidiki (Grèce): Elsevier.
100. Schaub, S.A., D.R. Alexander, and J.P. Barton, *Theoretical model for the image formed by a spherical particle in a coherent imaging system: comparison to experiment*. *Optical Engineering*, 1989. **28**(5): p. 565-571.
101. Ren K.F., *Diffusion des faisceaux finis par des particules et applications aux diagnostics optiques*, 2002, Habilitation à diriger des recherches (HDR), University of Rouen.
102. Hespel, C., K.F. Ren, G. Gréhan, and F. Onofri, *Numerical study of glare spot phase Doppler anemometry*. *Optics Communications*, 2008. **281**(6): p. 1375-1383.
103. Malot, H. and J.B. Blaisot, *Droplet Size Distribution and Sphericity Measurements of Low-Density Sprays Through Image Analysis*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2000. **17**(4): p. 146-158.
104. Fdida, N. and J.-B. Blaisot, *Drop size distribution measured by imaging: determination of the measurement volume by the calibration of the point spread function*. *Meas. Sci. Technol.*, 2010. **21**(2).
105. Hough, P.V.C., *Method and means for recognizing complex patterns*, 1962, Google Patents.
106. Duda, R.O. and P.E. Hart, *A Survey of Pattern Classification and Scene Analysis*, 1971, DTIC Document.
107. Blaisot, J. and J. Yon, *Droplet size and morphology characterization for dense sprays by image processing: application to the Diesel spray*. *Experiments in fluids*, 2005. **39**(6): p. 977-994.

108. Gromke, C., S. Horender, B. Walter, and M. Lehning, *Snow particle characteristics in the saltation layer*. Journal of Glaciology, 2014. **60**(221): p. 431-439.
109. Mir, H., P. Xu, and P. Van Beek, *An extensive empirical evaluation of focus measures for digital photography*. in *Digital Photography*. 2014.
110. Onofri, F.R.A., M.A. Krzysiek, S. Barbosa, V. Messenger, K.-F. Ren, and J. Mroczka, *Near-critical-angle scattering for the characterization of clouds of bubbles: particular effects*. Applied Optics, 2011. **50**(30): p. 5759-5769.
111. Mallat, S.G., *Multiresolution representations and wavelets*. 1988.
112. Lemaitre, P., E. Porcheron, G. Grehan, and L. Bouilloux, *Development of a global rainbow refractometry technique to measure the temperature of spray droplets in a large containment vessel*. Measurement Science & Technology, 2006. **17**(6): p. 1299-1306.
113. van Beeck, J.P.A.J., D. Giannoulis, L. Zimmer, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry for average temperature measurement of spray droplets*. in *10th International Symposium of laser techniques applied to fluid mechanics*. 2000. Lisbonne (Portugal).
114. Yu, H., F. Xu, and C. Tropea, *Optical caustics associated with the primary rainbow of oblate droplets: simulation and application in non-sphericity measurement*. Optics Express, 2013. **21**(22): p. 25761-25771.
115. Thormählen, I., J. Straub, and U. Grigull, *Refractive index of water and its dependence on wavelength, temperature, and density*. Journal of physical and chemical reference data, 1985. **14**(4): p. 933-945.
116. van Beeck, J.P.A.J., *Rainbow phenomena: development of a laser-based, non-intrusive technique for measuring droplet size, temperature and velocity*, 1997, Thèse de doctorat, Technische Universiteit Eindhoven: Netherlands.
117. Ren, K.F., F. Onofri, C. Rozé, and T. Girasole, *Vectorial complex ray model and application to two-dimensional scattering of plane wave by a spheroidal particle*. Optics Letters, 2011. **36**(3): p. 370-372.
118. Yu, H., F. Xu, and C. Tropea, *Simulation of optical caustics associated with the secondary rainbow of oblate droplets*. Optics Letters, 2013. **38**(21): p. 4469-4472.
119. Saengkaew, S., T. Charinpanitkul, H. Vanisri, W. Tanthapanichakoon, L. Mees, G. Gouesbet, and G. Grehan, *Rainbow refractometry: On the validity domain of Airy's and Nussenzweig's theories*. Opt. Commun., 2006. **259**(1): p. 7-13.
120. Onofri, F.R.A., K.F. Ren, M.P.L. Sentis, Q. Gaubert, and C. Pelcé, *Experimental validation of the vectorial complex ray model on the inter-caustics scattering of oblate droplets*. Optics Express, 2015. **23**(12): p. 15768-15773.
121. Onofri, F.R.A., S. Barbosa, O. Touré, M. Woźniak, and C. Grisolia, *Sizing highly-ordered buckyball-shaped aggregates of colloidal nanoparticles by light extinction spectroscopy*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **126**(0): p. 160-168.
122. Mishchenko M.I., Hovenier J.W., and Travis L.D., *Light Scattering by Non Spherical Particles: Theory, Measurements and Applications* 1999, San Diego, USA: Academic Press.
123. Tikhonov, A.N., A. Goncharsky, V.V. Stepanov, and A.G. Yagola, *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*. Mathematics and Its Applications 1995: Springer Netherlands.
124. Twomey, S., *On the Numerical Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind by the Inversion of the Linear System Produced by Quadrature*. J. ACM, 1963. **10**(1): p. 97-101.
125. Hansen, P.C., *Rank-Deficient and Discrete Ill-Posed Problems: Numerical Aspects of Linear Inversion*. Mathematical Modeling and Computation 1998, Philadelphia, PA SIAM.
126. Bruscalioni, P., A. Ismaelli, and G. Zaccanti, *Monte-Carlo calculations of lidar returns: procedure and results*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 1995. **60**(4): p. 325-329.
127. Crank, J., *The mathematics of diffusion* 1979, Oxford, Angleterre: Oxford university press.
128. Dinh, B., *Investigation of the extraction kinetics of uranyl nitrate by tributyl phosphate: application of the single drop method in pulsed medium*. 1987.
129. Perry, J.H., *Chemical engineers' handbook*, 1950, ACS Publications.

Références

130. Di Miceli Raimondi, N., *Transfert de matière liquide-liquide en micro-canal: application à la réaction chimique*, 2008, Thèse de doctorat, Université de Toulouse: Toulouse.
131. Yang, C. and Z.-S. Mao, *Numerical simulation of interphase mass transfer with the level set approach*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(10): p. 2643-2660.
132. Kashid, M.N., D.W. Agar, and S. Turek, *CFD modelling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid-liquid slug flow microreactor*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(18): p. 5102-5109.
133. Carslaw, H. and J. Jaeger. *A problem in conduction of heat*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1939. Cambridge University Press.
134. Buch, A., M. Rakib, and M. Stambouli, *Transfert de matiere: Cinétique du transfert de matiere entre deux phases*. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 2008(J1075).
135. Bulicka, J. and J. Prochazka, *Diffusion coefficients in some ternary systems*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1976. **21**(4): p. 452-456.
136. Nye, J.F. *Optical caustics in the near field from liquid drops*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1978. The Royal Society.
137. Gaubert, Q., *Caractérisation et modélisation des phénomènes gouvernant le séchage par atomisation de suspensions colloïdales* 2017, Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université: Marseille.
138. Sentis, M.P.L., L. Bruel, S. Charton, F.R.A. Onofri, and F. Lamadie, *Digital in-line holography for the characterization of flowing particles in astigmatic optical systems*. Optics and Lasers in Engineering, 2017. **88**: p. 184-196.
139. Charton, S., J. Duhamet, G. Borda, and D. Ode, *Axial dispersion in pulsed disk and doughnut columns: A unified law*. Chemical Engineering Science, 2012. **75**: p. 468-477.
140. Sentis, M.P.L., F.R.A. Onofri, and F. Lamadie, *Photonic jet reconstruction for particle refractive index measurement by digital in-line holography*. Optics Express, 2017. **25**(2): p. 867-873.
141. Ouattara, M., F. Lamadie, M.P.L. Sentis, and F.R.A. Onofri, *Droplets sizing and mixture fraction measurement in liquid-liquid flows with rainbow-angle diffractometry*. Applied Optics, 2017. **Accepted**.
142. Ouattara, M., F. Lamadie, Y. Addab, M.P.L. Sentis, and F.R.A. Onofri, *Characterization of Droplets in Liquid-Liquid Extraction by Rainbow diffractometry*. En préparation, 2017.