



HAL
open science

Écoulement de gouttes couvertes dans une contraction

Franz de Soete

► **To cite this version:**

Franz de Soete. Écoulement de gouttes couvertes dans une contraction. Physique [physics]. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLS082 . tel-03550783

HAL Id: tel-03550783

<https://pastel.hal.science/tel-03550783>

Submitted on 1 Feb 2022

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris

Écoulement de gouttes couvertes dans une contraction

Soutenue par

Franz DE SOETE

Le 15 Décembre 2021

École doctorale n°397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Mme Véronique SCHMITT

Directrice de Recherche, Laboratoire CRPP

Présidente du jury

M. Olivier POULIQUEN

Directeur de Recherche, Laboratoire IUSTI

Rapporteur

M. Jacques LENG

Chargé de Recherche, Laboratoire du Futur

Rapporteur

Mme Suzie PROTIERE

Chargée de Recherche, Institut Jean le Rond
d'Alembert

Examinatrice

M. François LEQUEUX

Directeur de Recherche, Laboratoire SIMM

Directeur de thèse

Mme Émilie VERNEUIL

Chargée de Recherche, Laboratoire SIMM

Co-directrice de thèse

Mme Laurence TALINI

Directrice de Recherche, SVI

Co-directrice de thèse

Remerciements

On dit souvent qu'une thèse ça passe par des hauts et des bas, que c'est dur. Dans mon cas, cela s'est remarquablement bien passé! Je me suis épanoui dans mon travail durant ces trois années, autant sur le plan scientifique qu'humain. Je souhaiterais remercier ici les personnes qui ont fait de cette aventure un succès, et qui ont contribué à la rendre plaisante.

Je souhaiterais tout d'abord remercier TotalEnergies pour le financement du projet, ce qui m'a placé dans une situation confortable pour le mener à bien. Plus particulièrement, je souhaiterais remercier Nicolas Passade-Boupat pour la confiance accordée, les discussions, et le temps passé à transformer nos résultats en véritables guide lines industrielles. Je souhaiterais également remercier l'ensemble des membres du PIC pour l'accueil, les discussions et l'aide au laboratoire à Lacq quand je suis venu faire des expériences.

J'adresse mes remerciements à mes trois directeurs de thèse Emilie, François et Laurence, tout particulièrement pour la confiance que vous m'avez accordée. J'ai beaucoup apprécié pouvoir passer dans vos bureaux respectifs pour discuter et avancer efficacement dans mon travail. Vous formez une super équipe, très complémentaire, ne changez rien!

Merci également à l'ensemble des membres de mon Jury. Merci à Jacques Leng et Olivier Pouliquen d'avoir pris le temps de rapporter sur mon travail. Merci à tous pour les échanges intéressants que nous avons pu avoir au cours de la soutenance!

Je remercie également Laurent Limat pour le temps accordé pour discuter de la formation de pointes à l'arrière des gouttes. J'ai particulièrement apprécié des moments de réflexions qui m'ont fait avancer dans la compréhension physique du sujet. L'enthousiasme que tu as manifesté m'a beaucoup touché.

Je souhaite également remercier les "acteurs de l'ombre" du SIMM qui participent au bon fonctionnement du laboratoire. Merci à l'atelier, notamment Alex et Ludo, pour les échanges (les discussions sur le vélo aussi) et les conseils. Merci de m'avoir aussi aidé sur des projets perso! Merci également aux gestionnaires pour leur bienveillance et leur réactivité.

TABLE DES MATIERES

J'adresse également mes remerciements à mes trois stagiaires qui ont chacun contribué à différents niveaux de mon travail. Merci à Etienne pour ses manip d'adsorption, à Adrien pour ses belles mesures au MEB d'angles de contact triphasique de particules à l'interface eau-huile. Enfin, merci Léa pour ton magnifique stage sur les gouttes couvertes de tensioactifs dans la contraction qui a contribué à un très jolie papier.

Merci à l'ensemble du SIMM pour les évènements organisés, les échanges, les discussions, les conseils et le soutien. Je remercie tout particulièrement Gaëlle pour ses conseils sur la tensiométrie, et la collaboration que nous avons menée. Je souhaite également remercier l'ensemble de ceux qui ont partagé mon bureau au cours de ces trois années (Jonathan, Phuong, Gaëlle, Nassim, Daniel, Marion et Perrine) et qui ont grandement contribué à la qualité de mon environnement de travail !

Je souhaite adresser un grand merci à ma famille ! A mes parents et mes frères pour tout leur soutien et pour avoir toujours cru en moi durant ces 27 années écoulées, et particulièrement durant mes études supérieures. Merci à ma grand-mère pour les échanges que nous avons pu avoir au cours de mon parcours, et à mon grand-père pour le modèle qu'il a toujours représenté pour moi.

Enfin, un immense merci à ma femme, Mérance ! Un grand merci tout d'abord pour la relecture de ce manuscrit ! Ton soutien de chaque instant aura été précieux, surtout pendant la rédaction. Je ne partage pas toujours beaucoup ce que je fais au travail, mais tu es là pour écouter quand je le fais, et le bonheur que tu m'apportes reste le meilleur des soutiens possibles !

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Objets dans une contraction	5
1.1.1 Solides dans une contraction	5
1.1.2 Gouttes et bulles dans une contraction	7
1.2 Évolution de la tension de surface pour des interfaces chargées de tensioactifs	8
1.3 Structure et comportement mécanique d'une interface chargée de particules solides	12
1.3.1 Physico-chimie de l'interface et tension de surface	12
a) Adsorption de particules colloïdales à une interface	12
b) Interactions entre particules adsorbées à une interface	13
c) Tension de surface d'une interface couverte de particules	16
1.3.2 Elasticité d'une interface chargée de particules	17
1.3.3 Plasticité d'un milieu granulaire cohésif	19
a) Friction granulaire	20
b) Cohésion	22
1.4 Écoulement de gouttes couvertes	22
1.4.1 Gouttes couvertes de tensioactifs	22
a) En volume	22
b) Dans un canal de section constante	24
c) Dans une contraction	25
1.4.2 Écoulement de gouttes Pickering	27
a) En volume	27
b) Dans une contraction	28
1.5 Résumé et problématiques générales	29
2 Systèmes expérimentaux et montage	31
2.1 Choix des systèmes	31
2.1.1 Huiles et solution aqueuse	31
2.1.2 Particules solides	31

TABLE DES MATIERES

2.1.3	Tensioactifs	33
a)	Cationique	33
b)	Non ionique	36
2.2	Émulsions de Pickering modèles	36
2.2.1	Préparation	37
a)	Traitement des microsphères de silices	37
b)	Protocole d'émulsification	37
2.2.2	Caractérisation	38
a)	Coalescence limitée	38
b)	Stabilité de l'émulsion et angle de contact triphasique . . .	41
2.3	Génération de gouttes chargées de tensioactifs	45
2.3.1	Principe du co-écoulement	45
2.3.2	Microfabrication d'une cellule de co-écoulement	46
2.3.3	Protocole	47
2.4	Montage de la contraction	49
2.4.1	Principe	49
2.4.2	Circuit microfluidique contrôlé en pression	49
a)	Résistance hydrodynamique	51
b)	Mesure du débit par analyse d'images	52
2.4.3	Protocole	54
a)	Acheminement des gouttes	54
b)	Acquisition	54
c)	Nettoyage de la contraction	55
3	Résultats expérimentaux	57
3.1	Dynamique interfaciale à l'avant de la goutte	57
3.1.1	Observations préliminaires	58
a)	Condition de passage de la goutte	58
b)	Mouillage de la goutte	59
c)	Ralentissement des particules	59
3.1.2	Existence d'un film de lubrification	60
3.1.3	Conclusion des observations	62
3.2	Caractérisation quantitative	62
3.2.1	Écoulement de la goutte	62
a)	Écoulement dans le film de lubrification	62
b)	Débit et tension interfaciale	64
3.2.2	Vitesse du front des particules	66
3.3	Déstabilisation de l'arrière de la goutte	67
3.4	Conclusion	68

4	Dynamiques de l'interface de gouttes couvertes de tensioactifs	71
4.1	Dynamiques interfaciales à l'avant de la goutte	72
4.1.1	Introduction	72
4.1.2	Variations de la tension interfaciale de la goutte au cours de son passage dans le pore	72
4.1.3	Déplétion à l'avant de la goutte	75
	a) Taux d'expansion de surface et tension interfaciale	75
	b) Mécanismes d'adsorption du tensioactif	78
	c) Transport le long de l'interface	81
4.2	Morphologie de la ligne de contact à l'arrière de la goutte	84
4.2.1	Gouttes couvertes de tensioactifs	84
	a) Observations	84
	b) Interprétation	86
	c) Influence de la viscosité	89
4.2.2	Gouttes couvertes de particules	90
4.3	Conclusion	92
5	Régimes d'écoulement d'une goutte couverte de particules	95
5.1	Écoulement de la goutte en présence d'un film de lubrification	95
5.1.1	Introduction	95
5.1.2	Débit et tension interfaciale	96
5.1.3	Bilan mécanique le long de l'interface couverte de particules	99
5.1.4	Frottement particule-paroi du canal	103
5.2	Mouillage : $Ca < Ca^*$	107
5.2.1	Nucléation du mouillage	107
5.2.2	Propagation vers l'avant	108
5.2.3	Propagation vers l'arrière	109
5.3	Conclusion : diagramme général	109
6	Flambement d'une goutte Pickering et expulsion de particules	113
6.1	Origine du flambement	113
6.1.1	Observations préliminaires	113
6.1.2	Critère de plasticité	115
	a) Cohésion de l'interface	116
	b) Coefficient de frottement granulaire	117
	c) Critère de Mohr-Coulomb	119
6.1.3	Seuil de flambement	119
6.2	Longueur d'onde de flambement	120
6.3	Seuil d'expulsion des particules	124
6.4	Conclusion	125

TABLE DES MATIÈRES

7	Condition et temps de passage	127
7.1	Condition de passage de la goutte	127
7.1.1	Goutte couverte de tensioactifs	127
7.1.2	Goutte couverte de particules	128
7.2	Temps de passage de la goutte	131
7.2.1	Goutte couverte de tensioactifs	132
7.2.2	Goutte couverte de particules	134
7.3	Conclusion	135
	Conclusion	137
A	Calcul du taux d'expansion surfacique à l'avant d'une goutte couverte de tensioactifs	139
B	Calcul de la tension de surface pour les gouttes couvertes de tensioactifs lorsque Ma est fixé	143
C	Formation de pointes à l'arrière de gouttes couvertes de tensioactifs	145
D	Article "Passage of surfactant-laden and particle-laden drops through a contraction"	151
E	Influence de la viscosité de l'huile sur l'écoulement d'une goutte de Pickering	173
	Bibliographie	175

Introduction

Contexte industriel

Dans le cadre de l'extraction pétrolière, la compréhension des interactions eau-huile-roche est essentielle. En effet, pour extraire du pétrole en grandes quantités, il est nécessaire d'injecter de l'eau via un puits d'injection pour pousser le pétrole à travers un puits de production comme illustré en Figure 0.1. Ce procédé nécessite l'utilisation d'une grande quantité d'eau. L'enjeu environnemental majeur de ce procédé est de réutiliser l'eau de production (eau qui a déjà été injectée dans le puits et séparée du pétrole). Cependant, il reste toujours du pétrole en très faible quantité ainsi que des particules solides issues du processus d'extraction dans cette eau de production. Ces particules s'adsorbent à la surface des gouttelettes de pétrole et forment des ensembles extrêmement stables dans le temps, appelés émulsions de Pickering, comme présenté en Figure 0.2. Des essais industriels ont mis en évidence que ces objets sont responsables du bouchage des membranes de filtration et du colmatage partiel ou total des puits de production.

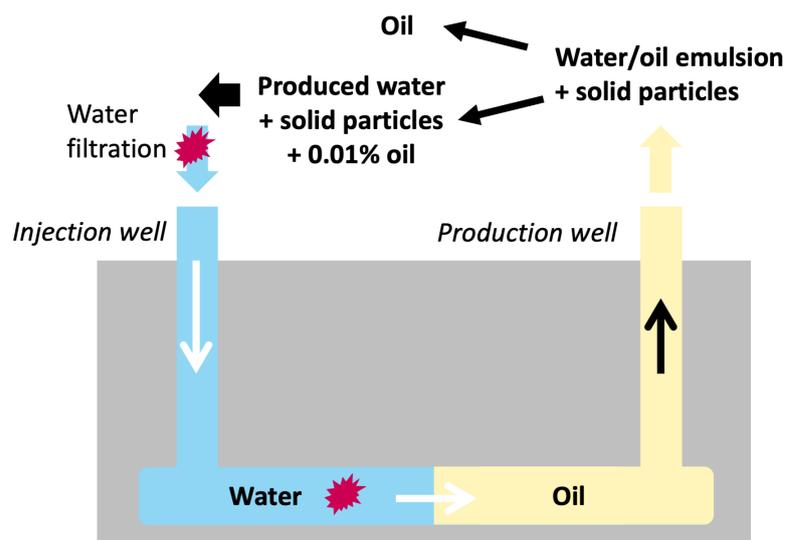


Fig. 0.1 Problème général. Représentation schématique d'un puits de pétrole et de son bouchage lors de la réinjection de l'eau de production.

INTRODUCTION

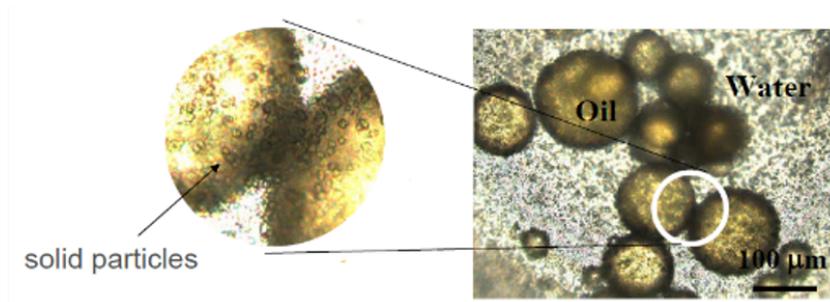


Fig. 0.2 Image d'une émulsion de Pickering (pétrole dans de l'eau de mer) formée *in situ* dans une eau de production industrielle.

Des études réalisées sur des milieux poreux modèles lors du Post-Doctorat d'Aurélie Le Beulze ont mis en évidence l'accumulation de particules solides à l'entrée du milieu poreux, l'écoulement d'une partie de l'huile et sa déposition partielle sur la roche comme illustré en Figure 0.3. Il a simultanément été mesuré une baisse du débit à pression imposée dans le système indiquant un bouchage progressif du milieu. Une étude à l'échelle d'un pore est donc nécessaire pour comprendre les mécanismes qui pilotent l'écoulement de gouttes couvertes de particules.

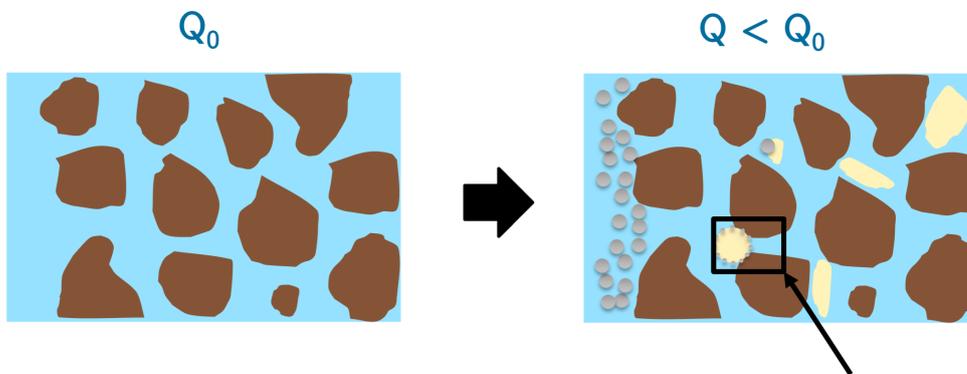


Fig. 0.3 Représentation schématique des premières observations sur microporeux. Le solide s'accumule à l'entrée du milieu poreux, une faible quantité d'huile seule s'écoule à travers et le débit Q — initialement égal à une valeur Q_0 — diminue jusqu'à colmatage du milieu.

Notons par ailleurs que certaines espèces présentes dans le brut pétrolier peuvent jouer le rôle de tensioactifs. Il serait ainsi également intéressant d'étudier en parallèle l'influence de la présence de tensioactifs adsorbés à la surface d'une goutte d'huile sur son écoulement dans une contraction.

Problème scientifique

Pour répondre à cette problématique industrielle, nous proposons d'aborder la question scientifique suivante : comment une goutte suspendue dans un autre fluide et couverte de tensioactifs ou de particules solides traverse-t-elle un pore sous l'effet d'une différence de pression ?

Lorsque la goutte est déformée par son passage dans un pore, nous attendons un couplage entre son mouvement et la modification de son interface. Il faut donc considérer plusieurs échelles :

- l'échelle des espèces adsorbées (moléculaire pour les tensioactifs et colloïdale pour les particules solides),
- l'échelle - micrométrique - du film de lubrification entre la goutte et la paroi du pore,
- le rapport de taille entre la goutte et le pore.

Plusieurs questions se posent à ces différentes échelles :

- Comment est modifiée la concentration en espèces adsorbées alors que la surface de la goutte augmente lors de son passage dans le pore ?
- Si des gradients de concentration en surface sont créés, nous nous attendons à ce que des gradients de tension interfaciale apparaissent : comment leur relaxation est-elle couplée au mouvement de la goutte ?
- Quelles sont les conditions de persistance d'un film de lubrification entre la goutte et la paroi du pore ?
- Que se passe-t-il si la taille des particules solides adsorbées devient comparable à l'épaisseur de ce film ?
- Quels sont finalement la condition et le temps de passage d'une goutte couverte à travers un pore ? Et lorsqu'elle passe, dans quelles conditions reste-t-elle intègre ? c'est-à-dire de même volume et emportant avec elle toutes les espèces adsorbées.

Pour aborder ces questions, nous avons étudié le passage d'une goutte d'huile dans l'eau unique dans un unique pore cylindrique. Nous avons saturé l'interface eau-huile soit avec des particules sphériques de silice de taille bien contrôlée, ou soit avec des tensioactifs.

Pour rendre compte de cette étude et répondre à l'ensemble des problématiques ci-dessus, ce manuscrit s'articule en 7 chapitres. Après un premier chapitre où nous étudions l'état de l'art sur l'écoulement de solides et de gouttes dans une contraction en général, sur l'évolution de la tension interfaciale pour des interfaces chargées de tensioactifs ou de particules, puis où nous présentons les quelques études réalisées sur l'écoulement de gouttes couvertes, nous présentons les systèmes expérimentaux que nous mettons en place pour répondre au problème posé ci-dessus. Notamment, nous détaillons la génération des gouttes couvertes de particules et de tensioactifs ainsi que leur caractérisation, puis nous présentons le montage de la contraction. Le Chapitre 3 constitue notre premier chapitre

INTRODUCTION

de résultats où nous détaillons tous les comportements observés de manière essentiellement descriptive, tout en proposant les méthodes de caractérisation que nous mettons au point pour analyser nos expériences et proposer ensuite des études quantitatives dans les chapitres 4, 5, 6 et 7. Le Chapitre 4 s'intéresse aux dynamiques interfaciales qui ont lieu à l'avant et à l'arrière d'une goutte couverte de tensioactifs et décrit comment celles-ci modifient l'écoulement de la goutte. Le Chapitre 5 s'attache à détailler l'ensemble des régimes d'écoulement d'une goutte Pickering dans la contraction, en se focalisant sur les dynamiques qui ont lieu à l'avant de la goutte. Nous étudions les dynamiques qui ont lieu à l'arrière des gouttes Pickering dans le Chapitre 6 qui s'intéresse notamment au flambement de l'interface et à l'expulsion de particules à l'arrière de la goutte. Enfin, le Chapitre 7 synthétise l'influence de la présence de tensioactifs ou de particules adsorbés à la surface des gouttes sur la condition de passage de ces gouttes dans la contraction, ainsi que sur leur temps de passage.

Chapitre 1

État de l'art

Le sujet de la thèse est d'étudier le comportement de gouttes couvertes (particules ou tensioactifs) au passage d'une contraction. Nous nous intéressons donc au couplage entre l'écoulement de la goutte et la dynamique des espèces stabilisantes à l'interface.

Dans une première partie, nous présentons les résultats majeurs de l'étude d'objets dans une contraction en général.

Dans un second temps, nous nous intéressons à l'évolution de la tension de surface des interfaces couvertes de tensioactifs. Puis, nous présentons comment la structure et le comportement mécaniques des interfaces chargées de particules solides permettent d'en expliquer l'évolution de la tension de surface. Enfin, nous présentons les quelques études et résultats sur l'écoulement de gouttes couvertes.

1.1 Objets dans une contraction

L'étude du comportement d'objets dans une contraction se divise en deux grandes familles : d'une part les solides, et d'autre part les gouttes et les bulles. Dans ce qui suit, nous détaillons les enjeux de la présence de tels objets au voisinage d'une contraction, ainsi que les paramètres clés permettant de décrire l'écoulement ou le bouchage dans ces conditions.

1.1.1 Solides dans une contraction

Le comportement de solides dans une contraction a fait l'objet de nombreuses études pour comprendre et optimiser les procédés de filtrations [14, 15], ou en microfluidique où l'accumulation de solides dans des amincissements ou des connexions peut être critique [10]. Trois mécanismes de bouchage sont possibles comme l'illustre la Figure 1.1. Le cas le plus simple et le plus évident est le tamisage. Il correspond au cas de figure où une particule indéformable présente un rayon r_s plus grand que celui du pore r_{cap} .

Dans le cas où les particules plus petites que le pore, c'est-à-dire $r_s < r_{cap}$, deux

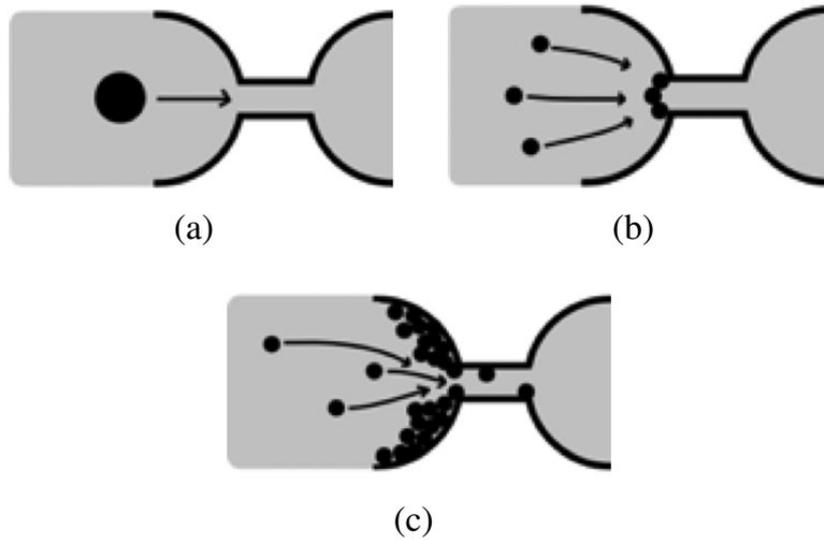


Fig. 1.1 Différents mécanismes responsables du colmatage des microcanaux au niveau d'une contraction : (a) tamisage, (b) pontage et (c) agrégation de particules ([10].)

phénomènes peuvent être responsables du bouchage : l'agrégation ou le pontage des particules à l'entrée du pore.

L'agrégation dépend des interactions interparticulaires et des interactions entre la paroi du canal et les particules [12]. L'agrégation peut avoir lieu pour de faibles fractions volumiques en particules. Elle est notamment favorisée par un écrantage des charges entre particules, ou entre la paroi et les particules.

En revanche, le pontage est d'origine stérique. Il se produit à des fractions volumiques élevées [10, 11]. Néanmoins, il peut se produire à des fractions volumiques relativement faibles. En effet, à l'approche de la contraction, la géométrie convergente couplée aux effets hydrodynamiques a tendance à concentrer la suspension en particules. Une arche se forme lorsque le nombre de particules arrivant simultanément à l'entrée de la contraction est plus grand que n_{max} [16] :

$$n_{max} \propto \frac{3}{4} \left(\frac{r_{cap}}{r_s} \right)^2 \quad (1.1)$$

Pour une contraction avec un rayon de $r_{cap} = 25 \mu m$ et des particules de rayon $r_s = 5 \mu m$, $n_{max} \sim 20$ particules. La condition de non bouchage par pontage peut aussi plus simplement se réécrire $r_{cap}/r_s > 7$.

Le bouchage d'un pore par des particules solides est donc un phénomène complexe qui dépend entre autres de la force ionique, de la fraction volumique en particules et du débit de l'écoulement. Il a été beaucoup documenté et modélisé dans la littérature. Néanmoins, seules des particules individuelles en suspension ont été considérées. Le cas des émulsions de Pickering, où les particules adsorbées sur la surface forment un solide déformable, n'a pas été étudié. En revanche, l'écoulement de gouttes ou de bulles dans une contraction a

été étudié. Nous le détaillons dans la suite.

1.1.2 Gouttes et bulles dans une contraction

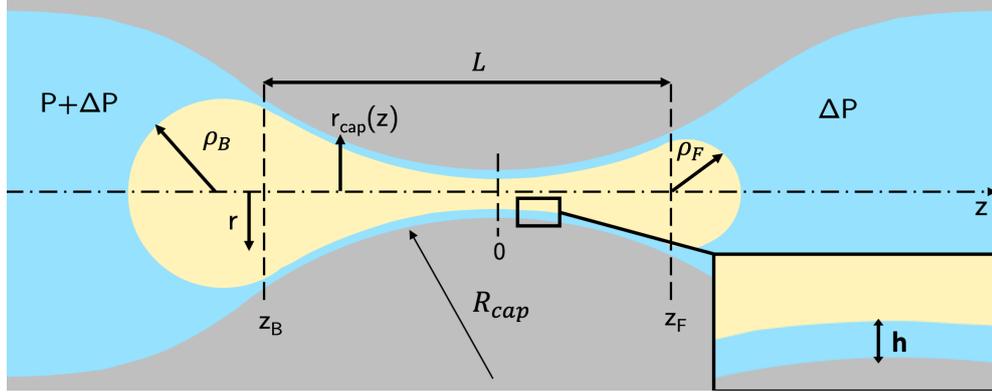


Fig. 1.2 Schéma de principe d'une goutte s'écoulant dans une contraction. Ecoulement de la gauche vers la droite avec ΔP le gradient de pression imposé entre l'amont et l'aval de la contraction ; R_{cap} le rayon de courbure de la contraction ; r , z les coordonnées cylindriques ; $r_{cap}(z)$ le rayon du capillaire ; ρ_B et ρ_F les rayons de courbure arrière et avant de la goutte respectivement ; z_B et z_F respectivement la première position et la dernière position où la goutte est tangente au capillaire ; h l'épaisseur du film de lubrification de phase externe.

Le comportement d'une goutte ou d'une bulle s'écoulant à travers une contraction a été étudié à la fois théoriquement [18] et expérimentalement [19, 20] : elle peut boucher le pore, s'y fractionner ou le traverser en un seul morceau selon le rapport de taille entre la goutte et le pore, le nombre capillaire Ca qui compare les effets visqueux et capillaires [21], le rapport de viscosité des phases fluides [22] ainsi que l'angle de mouillage de la phase dispersée (phase de la goutte) avec le matériau du pore en cas de mouillage [23] et les paramètres géométriques de l'étranglement [24]. La condition de bouchage d'un étranglement sous un gradient de pression imposé a été minutieusement étudiée pour les gouttes et les bulles [25] ; ce seuil dépend des pressions de Laplace à travers la goutte déformée. Plus précisément, la variation de pression à travers l'interface courbe à l'avant de la goutte s'oppose au gradient de pression moteur alors qu'à l'arrière de la goutte, la pression de Laplace contribue à pousser la goutte vers l'avant. Le seuil de pression imposé pour boucher un étranglement est donc donné par la différence maximum entre les pressions de Laplace à l'avant et à l'arrière de la goutte.

La Figure 1.2 présente le schéma d'une goutte dans une contraction ainsi que les paramètres géométriques clés du système. Pour décrire l'écoulement de la goutte, il existe une relation simple reliant le gradient de pression imposé ΔP , les pressions de Laplace à l'avant $2\gamma_F/\rho_F$ (avec γ_F la tension de surface à l'avant de la goutte) et à l'arrière $+2\gamma_B/\rho_B$

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

(avec γ_B la tension de surface à l'arrière de la goutte) de la goutte et le débit Q [19] :

$$Q = \frac{1}{\Psi} \left(\Delta P + \frac{2\gamma_B}{\rho_B} - \frac{2\gamma_F}{\rho_F} \right) \quad (1.2)$$

où Ψ est la résistance hydrodynamique. Elle dépend de la géométrie du canal et de la viscosité des fluides mis en jeu. La condition de non bouchage du canal est $Q > 0$, et s'écrit donc simplement $\Delta P > 2\gamma_F/\rho_F - 2\gamma_B/\rho_B$.

Par ailleurs, lorsqu'une goutte ou une bulle s'écoule dans un canal, un régime de lubrification s'établit dès lors qu'il n'y a pas mouillage de la phase interne de la goutte sur la paroi du canal (voir schéma Figure 1.2). Le film de lubrification formé lorsqu'une goutte ou une bulle se déplace à vitesse constante dans un capillaire cylindrique a été décrit pour la première fois par Bretherton pour des nombres capillaires $Ca < 10^{-3}$ [27]. Il a en outre montré que l'épaisseur h du film ne dépend que du nombre capillaire Ca et du rayon du tube r_{cap} . Plus récemment, une loi empirique a été suggérée pour prédire l'épaisseur du film aux plus grands nombres capillaires [28], loi qui a été ensuite modifiée sur la base d'arguments théoriques [29] :

$$h = r_{cap} \frac{1.34Ca^{2/3}}{1 + 3.73Ca^{2/3}} \quad (1.3)$$

L'écoulement dans ce film peut être négligé par rapport à l'écoulement de la goutte lorsque $h/r_{cap} < 10^{-1}$, ce qui correspond à $Ca \leq 3.10^{-2}$. Dans cette thèse, nous considérons donc toujours des nombres capillaires $Ca \leq 3.10^{-2}$.

Dans cette thèse, nous nous intéressons au cas de gouttes couvertes d'espèces adsorbées dont la présence est susceptible de modifier la tension interfaciale. L'équation (1.2) montre, qu'outre la géométrie du système et le gradient de pression imposé, ce sont les tensions de surface à l'avant γ_F et à l'arrière γ_B de la goutte qui pilotent le débit. La présence d'espèces adsorbées à la surface de gouttes ou de bulles modifiant la tension interfaciale devrait ainsi modifier l'écoulement de la goutte et le seuil de bouchage. En pratique, les espèces adsorbées peuvent être des tensioactifs ou des particules solides.

Nous considérons à présent l'évolution de la tension de surface pour des interfaces couvertes de tensioactifs et de particules.

1.2 Évolution de la tension de surface pour des interfaces chargées de tensioactifs

Les tensioactifs sont des espèces amphiphiles, comportant une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Il existe une large gamme de tensioactifs qui diffèrent selon la nature de leur tête hydrophile et de leur queue hydrophobe [30]. La queue hydrophobe est généralement une chaîne carbonée de longueur variable, tandis que la tête hydrophile est soit polaire, soit ionique. C'est la nature de cette tête hydrophile et les groupements qu'elle

1.2. ÉVOLUTION DE LA TENSION DE SURFACE POUR DES INTERFACES CHARGÉES DE TENSIOACTIFS

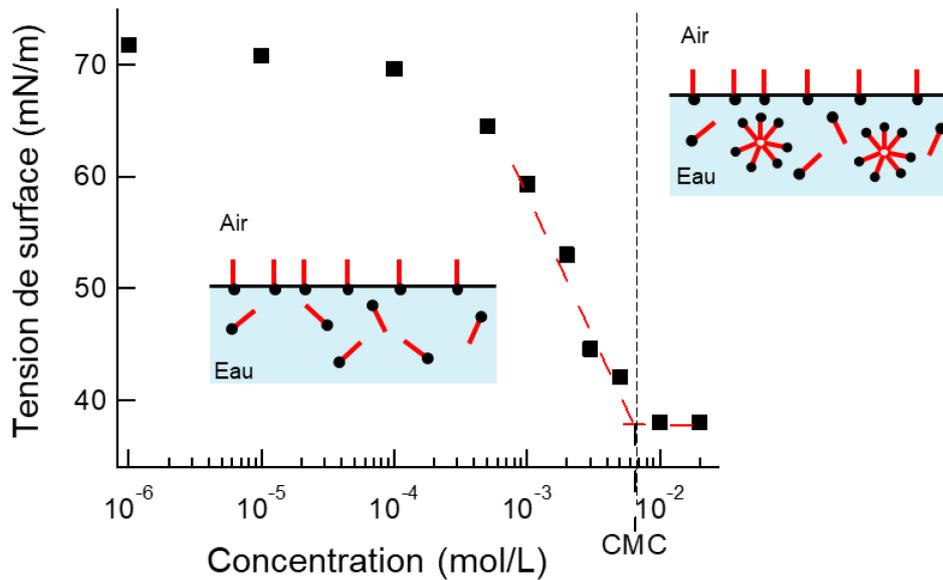


Fig. 1.3 Courbe typique de l'évolution de la tension de surface γ en fonction de la concentration c du tensioactif. Les pointillés rouges montrent les deux portions de courbe linéaires permettant de déterminer la CMC et Γ_{inf} . Le trait noir en pointillés marque la valeur de la CMC. Dans chaque portion de courbe ($c < CMC$ et $c > CMC$), l'organisation des tensioactifs est schématisée. Figure tirée du manuscrit de thèse de Gaëlle Rondepierre [114].

contient qui définissent la nature du tensioactif considéré. Ceux-ci se classent en quatre catégories : anioniques, cationiques, zwitterioniques et non-ioniques. De par leur nature amphiphile, les tensioactifs s'adsorbent facilement à une interface (liquide-liquide) ou sur une surface (liquide-gaz).

En mesurant la tension de surface du système en fonction de la concentration en tensioactifs en solution c , il est possible de quantifier la quantité de tensioactifs adsorbés à l'interface. La Figure 1.3 montre l'évolution typique de la tension de surface à une interface eau-air en présence de tensioactifs en fonction de la concentration c desdits tensioactifs en solution. Lorsqu'il n'y a pas de tensioactifs, la tension de surface γ est maximale et égale à 72 mN.m^{-1} . Puis l'augmentation de la concentration en tensioactifs fait décroître progressivement la tension de surface à mesure que ceux-ci s'adsorbent à l'interface. La tension de surface atteint ensuite un minimum correspondant à une rupture de pente (matérialisée par la droite noire verticale en pointillés). Cette rupture de pente définit la concentration micellaire critique du tensioactif (CMC). Au-delà de cette concentration, il est plus favorable d'un point de vue énergétique pour les tensioactifs de s'organiser en micelles dans la solution que de s'adsorber à l'interface [31]. L'organisation des tensioactifs pour des concentrations supérieures et inférieures à la CMC est schématisée en Figure 1.3. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons particulièrement aux tensioactifs cationiques et non-ioniques puisque ce sont ceux que nous utilisons dans cette thèse.

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

En outre, la relation de Gibbs, exacte dans l'approximation des solutions diluées [32], permet de relier la tension interfaciale γ à la concentration en tensioactifs c et s'écrit de la façon suivante lorsqu'il y a une seule espèce adsorbée :

$$d\gamma = -\Gamma nRT d\ln(c) \quad (1.4)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'espèces dissociées en solution, Γ la concentration interfaciale et c la concentration en solution. Pour un tensioactif cationique avec un contre-ion complètement dissocié, ce nombre est $n = 2$, ce qui donne :

$$d\gamma = -4,606RT\Gamma d\ln(c) \quad (1.5)$$

A la CMC, il est possible de mesurer la concentration interfaciale à l'équilibre Γ_∞ à partir de la pente de la droite en pointillés rouges sur la Figure 1.3 et de l'équation (1.5). En revanche, la détermination d'un isotherme d'adsorption, c'est-à-dire une courbe $\Gamma = f(c)$, est plus complexe car elle nécessite de se munir d'une équation d'état [32]. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature : l'isotherme de Henry, l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Frumkin ou encore l'isotherme de Volmer [32, 132], chacun étant valable sous certaines hypothèses.

L'isotherme le plus couramment utilisé pour les tensioactifs cationiques est l'isotherme de Langmuir :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty K_L c}{1 + K_L c} \quad (1.6)$$

où K_L est la constante de Langmuir. D'un point de vue expérimental, l'équation (1.6) décrit bien l'isotherme obtenu pour un grand nombre de tensioactifs [34]. En la combinant à l'équation (1.5), nous obtenons une relation directe entre la tension de surface γ et la quantité de tensioactifs adsorbés à l'interface Γ :

$$\gamma = \gamma_{o/w} + 2RT\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) \quad (1.7)$$

où $\gamma_{o/w}$ est la tension interfaciale sans tensioactifs. Les caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption des tensioactifs à l'interface entre deux liquides ou à une surface sont ainsi bien documentées [35, 37], notamment pour les tensioactifs cationiques [39–44].

Pour les tensioactifs non ioniques, c'est l'isotherme de Volmer [132] qui décrit le mieux les données expérimentales et qui est le plus couramment utilisé :

$$\gamma = \gamma_{o/w} - k_B T \frac{\Gamma}{N_A - a\Gamma} \quad (1.8)$$

où a désigne la surface d'exclusion stérique par molécule, et N_A le nombre d'Avogadro.

Une autre grande problématique de l'adsorption des tensioactifs à l'interface liquide est la dynamique d'adsorption et de désorption. Cet aspect est moins compris que la thermodynamique d'adsorption, mais est fondamental dans le cadre de notre étude mettant

1.2. ÉVOLUTION DE LA TENSION DE SURFACE POUR DES INTERFACES CHARGÉES DE TENSIOACTIFS

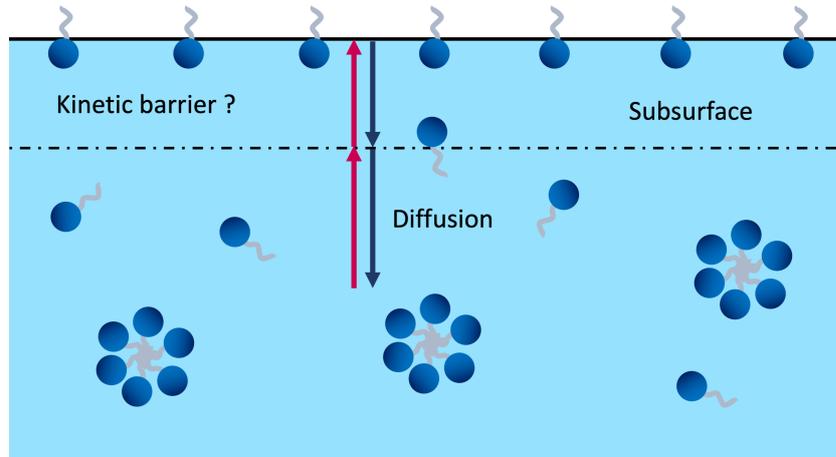


Fig. 1.4 Représentation schématique des mécanismes d'adsorption des tensioactifs à une interface.

en jeu des phénomènes dynamiques.

La Figure 1.4 illustre le mécanisme d'adsorption des tensioactifs depuis le volume vers la surface. Nous considérons un monomère en solution. Il diffuse d'abord vers la surface jusque dans une zone appelée la subsurface dont l'épaisseur est Γ/c et avec laquelle se fait les échanges avec l'interface [33, 34]. Dans cette zone, il peut exister une barrière énergétique à l'adsorption, ou la diffusion seule peut dominer le transport du tensioactif (même question pour la désorption). Il n'existe cependant pas de solution exacte au problème de la dynamique d'adsorption des tensioactifs. Un certain nombre d'études ont cherché à déterminer de manière théorique sous certaines hypothèses les phénomènes limitant l'adsorption [46–48]. Pour les tensioactifs non-ioniques notamment, les solutions asymptotiques sont connues et ont été vérifiées expérimentalement [36, 132, 139].

Ces tensioactifs ne présentent pas de barrière cinétique à l'adsorption. Pour les tensioactifs cationiques en revanche, la modélisation est plus complexe, dans la mesure où les interactions électrostatiques engendrent une barrière énergétique à l'adsorption ou à la désorption [45, 51]. Pour mettre en évidence ce phénomène, il faut mesurer ce temps d'adsorption, ce qui n'est pas simple puisque cela peut faire intervenir des échelles de temps inférieures à la *ms* [48–50]. Une étude récente [132] a ainsi pu mettre en évidence que le CTAB présente une barrière cinétique à l'adsorption puisque l'adsorption au bout de 10 ms est plus faible en l'absence de NaCl qu'en présence de NaCl (voir Figure 1.5) : le sel permet d'écranter les interactions électrostatiques et de diminuer le temps d'adsorption. Cette étude met par ailleurs en évidence que le temps d'adsorption est inférieur à 10 ms, mais ne parvient pas à en proposer de mesure précise. Il y est également mis en évidence l'absence de barrière à l'adsorption au-delà de la CMC pour le CTAB.

Ainsi, les mécanismes gouvernant la dynamique d'adsorption et de désorption des tensioactifs sont complexes et peuvent varier suivant la nature du tensioactif, cationique ou non ionique.

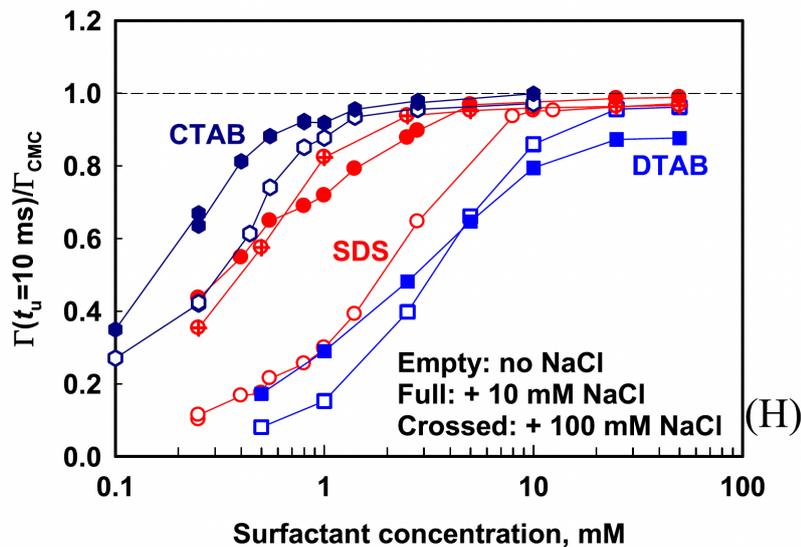


Fig. 1.5 Evolution de la concentration à l'interface après 10ms normalisée par celle à la CMC en fonction de la concentration en volume pour différents tensio-actifs avec et sans sel. D'après [132].

Nous considérons à présent les processus qui régissent la dynamique interfaciale d'une interface couverte de particules solides.

1.3 Structure et comportement mécanique d'une interface chargée de particules solides

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la physico-chimie de l'interface. Nous détaillons notamment le principe d'adsorption des particules à l'interface, les interactions interparticulaires ainsi que les mécanismes qui régissent l'évolution de la tension de surface d'une interface couverte de particules. Puis, nous nous intéressons au comportement mécanique de l'interface, et notamment à son élasticité. Le comportement de l'interface pour des déformations extrêmes nous invite à nous intéresser à la plasticité des matériaux granulaires cohésifs.

1.3.1 Physico-chimie de l'interface et tension de surface

a) Adsorption de particules colloïdales à une interface

Les émulsions de Pickering, constituées de gouttes dont la surface est recouverte de particules colloïdales, sont extrêmement stables dans le temps. Cela s'explique par le fait qu'à la différence des tensioactifs, le processus d'adsorption de particules solides à une interface n'est pas régi par un équilibre thermodynamique. Pour s'en convaincre, il suffit

1.3. STRUCTURE ET COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UNE INTERFACE CHARGÉE DE PARTICULES SOLIDES

de s'intéresser à l'énergie d'adsorption ou de désorption des particules à l'interface [144] :

$$\Delta G = \pi r_s^2 \gamma_{o/w} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (1.9)$$

où r_s désigne le rayon des particules, $\gamma_{o/w}$ la tension de surface eau-huile et θ l'angle de contact triphasique eau-particule-huile mesuré dans l'eau (voir schéma Figure 1.6). Dès lors, pour des particules de rayon $r_s = 125$ nm (plus petites particules que nous considérons durant notre étude), une tension interfaciale $\gamma_{o/w} \sim 40$ mN.m⁻¹ (typique pour une interface eau-dodécane) et un angle $\theta = 90^\circ$, nous obtenons une énergie de désorption $\Delta G \sim 6.10^{-16}$ J. En comparant cette énergie à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ ($k_B = 1.38.10^{-23}$ J.K⁻¹ étant la constante de Boltzmann et T la température), nous obtenons un rapport de $1.5.10^5$ en faveur de l'énergie de désorption de la particule à 298 K. Ainsi, l'énergie de désorption des particules est très grande devant l'énergie d'agitation thermique. Une fois adsorbées à l'interface, les particules restent piégées.

b) Interactions entre particules adsorbées à une interface

Interactions entre particules en solution La somme des interactions entre des particules colloïdales en solution est connue sous le nom de *Théorie DLVO* qui regroupe les calculs de Derjaguin et Landau [146] complétés par ceux de Verwey et Overbeek [147]. Elles se composent ainsi :

1. Les forces de Van der Waals sont attractives et tendent à déstabiliser la suspension. L'expression du potentiel d'interaction de Van der Waals entre deux particules chargées identiques séparées d'une distance d s'écrit :

$$U_{VdW}(d) = -\frac{Ar_s}{12(d - r_s)} \quad (1.10)$$

où r_s désigne le rayon des particules, et A la constante de Hamaker qui dépend de la nature des particules et est comprise entre 0.1 et $10k_B T$ ($A \sim 6.10^{-20}$ J pour des particules de silice).

2. Les forces électrostatiques répulsives permettent la stabilité cinétique de la suspension. Dans un milieu polaire (tel que l'eau), les paires d'ions se dissocient, et les contre-ions forment avec la surface chargée de la particule une double couche électrochimique. Il en résulte une répulsion dont la portée est fixée par la longueur de Debye κ^{-1} , qui dépend des concentrations des espèces ioniques en solution :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{N_A \cdot 10^3 \sum_i c_i q_i^2}} \quad (1.11)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r est la permittivité du milieu, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, c_i la concentration en mol.L⁻¹ et q_i la charge de l'espèce i . Il existe une concentration totale en espèces ioniques critique au-delà

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

de laquelle la longueur de Debye est trop faible et les forces électrostatiques sont écrantées : il y a alors agrégation des particules sous l'effet des forces de Van der Waals.

Cependant, lorsque les particules colloïdales sont adsorbées à une interface, les interactions sont modifiées [59]. Il faut alors considérer deux nouveaux types d'interactions : les interactions dipolaires (autres que celles de Van der Waals) et les interactions capillaires.

Interactions dipolaires Nous considérons un système composé de deux sphères (pleines) de silice identiques de rayon r_s adsorbées à une interface eau-huile, séparées d'une distance d et présentant un angle triphasique θ à l'interface (Figure 1.6). L'huile étant un milieu non-polaire, la dissociation des ions n'y a pas lieu. Il y a alors asymétrie des charges à la surface des particules de part et d'autre de l'interface ce qui engendre un moment dipolaire orthogonal au plan de l'interface. Le potentiel d'interaction peut alors être calculé à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, et s'écrit [57] :

$$U_{dip-dip}(d) = \frac{2Z^2e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0d} \left(\frac{\epsilon^2}{\epsilon^2 - 1} e^{-\kappa(d-2r_s)} + \frac{1}{\epsilon\kappa^2d^2} \right) \quad (1.12)$$

où $e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$ est la charge élémentaire, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} A^2s^4kg^{-1}m^{-3}$ est la permittivité du vide, ϵ correspond à la moyenne des permittivité des deux milieux qui forment l'interface, Z renvoie au nombre de charges dissociées dans la phase polaire. Pour des distance $d > \kappa^{-1}$, le premier terme du potentiel d'interaction peut être négligé, et le nouveau potentiel varie alors en $\propto 1/d^3$. Il en résulte une interaction répulsive à longue distance. Cette interaction est à l'origine de l'organisation cristalline parfois adoptée par les particules colloïdales aux interfaces [143].

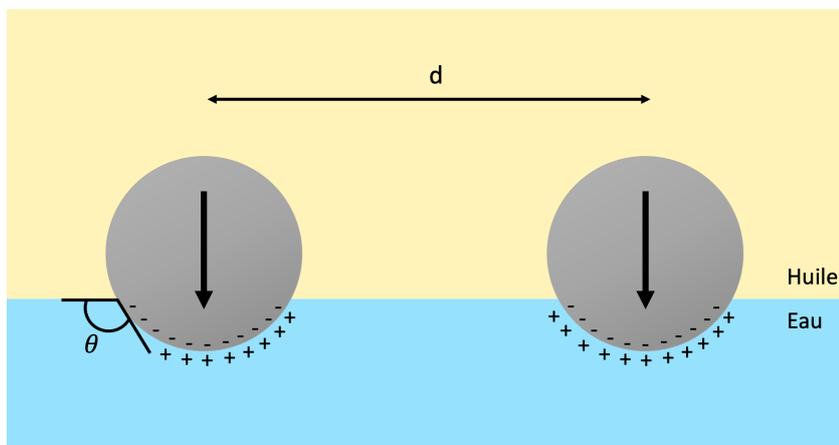


Fig. 1.6 Schéma du nuage de contre-ions de particules situées à une interface eau/huile et moment dipolaire engendré.

Interactions capillaires Les interactions capillaires résultent d'une déformation de l'interface. Elles peuvent avoir différentes origines : la gravité, le mouillage, être liées aux

1.3. STRUCTURE ET COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UNE INTERFACE CHARGÉE DE PARTICULES SOLIDES

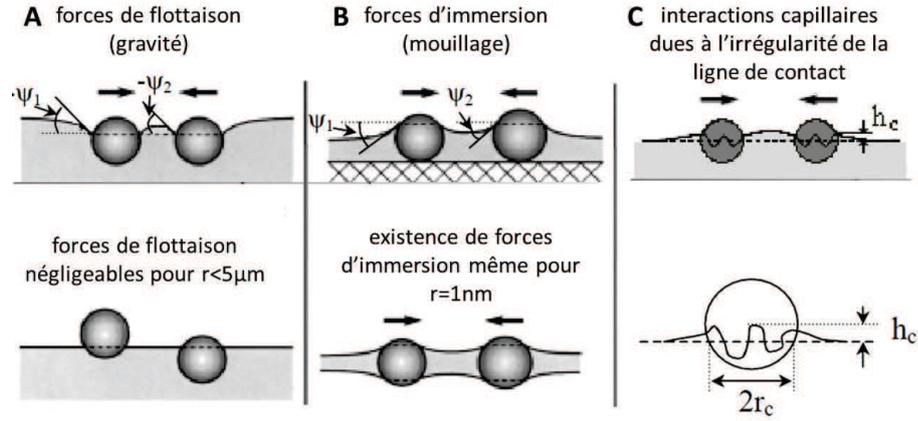


Fig. 1.7 Représentation schématique des interactions capillaires entre particules adsorbées sur une interface. Adapté de [53].

irrégularités de la ligne de contact (Figure 1.7) ou d'ordre électro-capillaire. Nous les classons ci-dessous de la plus forte à la plus négligeable :

1. **Les interactions capillaires dues à l'irrégularité de la ligne de contact** (Figure 1.7.C.) : la déformation de l'interface génère un potentiel d'interaction qui s'écrit [53, 56] :

$$U_{cap,ond}(d) \propto -\gamma h_c^2 \left(\frac{r_c \sin \theta}{d} \right)^4 \quad (1.13)$$

où h_c correspond à l'amplitude des ondulations et r_c est le rayon moyen de la ligne de contact. Cette interaction ne peut être considérée qu'en termes d'ordres de grandeurs car il est difficile d'accéder à la taille exacte des irrégularités de la ligne de contact.

2. **Les interactions capillaires d'immersion** (Figure 1.7.B.) : elles correspondent au cas où des particules solides sont situées dans un film liquide mince (ou sur un substrat solide) et déforment l'interface par mouillage. Le potentiel d'interaction varie $\propto r_s^2$ et la force capillaire d'immersion associée s'écrit :

$$F_{cap,imm} = \frac{2\pi\gamma_{o/w}r_s^2 \sin^2 \theta}{d} \quad (1.14)$$

3. **Les interactions électro-capillaires** : elles varient en r_s^5 [53] et sont négligeables pour $r_s \leq 5 \mu m$ devant les autres interactions capillaires.
4. **Les interactions capillaires de flottaison** (Figure 1.7.A.) : elles sont attractives et résultent de la gravité. Elles présentent un potentiel qui évolue $\propto r_s^6$ [53], et sont donc négligeables pour $r_s \leq 5 \mu m$ devant les autres interactions capillaires.

Une étude récente a montré qu'en ajoutant du sel et des tensioactifs en solution, il est possible de contrôler ces interactions [62] et ainsi l'organisation des particules à l'interface. Lorsque les interactions répulsives dominent largement (particules très hydrophiles), les particules forment un cristal hexagonal compact. La structure est dite hexatique lorsque les interactions répulsives et attractives sont de même ordre de grandeur.

En conclusion, des particules adsorbées à une interface sont soumises à des interactions capillaires attractives longue distance, et à des interactions d'ordre électrostatiques répulsives à courte distance. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons les conséquences de ces interactions sur la mécanique de l'interface et l'évolution de la tension interfaciale.

c) Tension de surface d'une interface couverte de particules

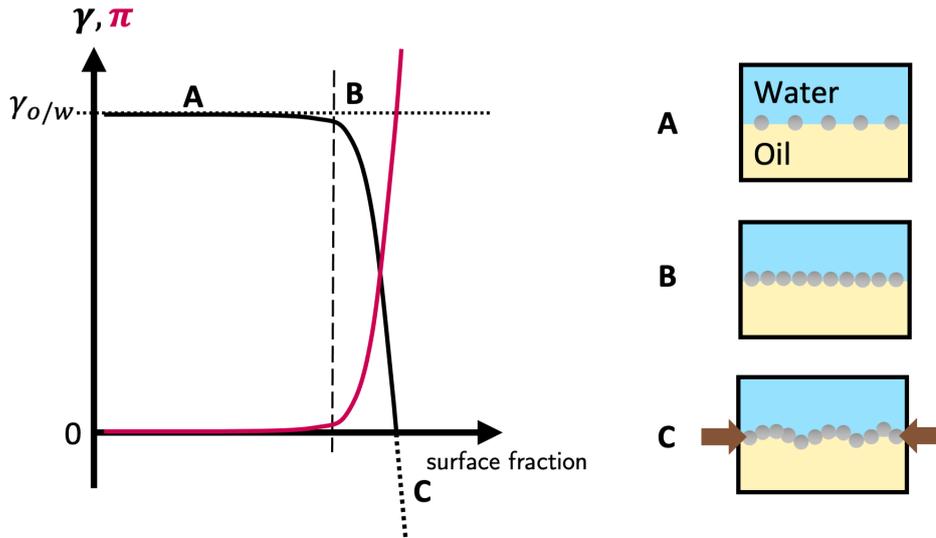


Fig. 1.8 Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface d'une interface chargée de particules en fonction du taux de couverture en particules. Les trois zones A, B et C représentent les trois cas de figure possibles (outre l'expulsion de particules).

La tension interfaciale γ d'une interface chargée de particules colloïdales (piégées à l'interface, qui ne peuvent se désorber sous l'effet de l'agitation thermique) dépend des interactions entre les particules. Ces interactions génèrent une pression de surface π telle que $\gamma = \gamma_{o/w} - \pi$. Elle est donc reliée à la pression de surface [61] qui prend en compte ces interactions. Tant que l'interface ne forme pas un réseau macroscopique (configuration A-B sur la Figure 1.8), les particules sont en régime dilué et ne présentent pas d'interactions entre elles : $\pi = 0$. La tension interfaciale reste alors égale à celle de l'interface nue $\gamma_{o/w}$. Lorsque l'interface est densément peuplée de particules, les interactions sont non nulles et il en résulte une pression de surface non nulle. La tension interfaciale décroît fortement en conséquence (configuration B-C sur la Figure 1.8). A des pressions surfaciques suffisamment importantes (configuration C), l'interface peut se déformer sous la contrainte. La pression de surface peut être supérieure à $\gamma_{o/w}$ et, par conséquent, la tension de surface peut devenir négative, entraînant éventuellement un flambage et/ou une expulsion de particules [60, 113].

Pour une interface plane, il a été montré que celle-ci commence à flamber lorsque $\pi = \gamma_{o/w}$ [61]. En revanche, pour des gouttes ou des bulles, ce seuil est plus difficile à

1.3. STRUCTURE ET COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UNE INTERFACE CHARGÉE DE PARTICULES SOLIDES

établir. Plusieurs études expérimentales ont mis en évidence des comportements différents selon le rapport entre le rayon de la particule et le rayon de la goutte r_s/R : suivant sa valeur, il est possible d'observer le flambage, le froissement, la formation de facettes ou d'arches [79–81]. Le seuil de déformation de l'interface est le même que pour une interface plane, même s'il semble dépendre du rapport de taille r_s/R [63] ce qui a été confirmé théoriquement [76]. Aucun mécanisme n'a encore pu être établi, mais il a été montré théoriquement et confirmé expérimentalement que le seuil d'expulsion des particules est comparable au seuil de déformation de l'interface [64, 76].

1.3.2 Élasticité d'une interface chargée de particules

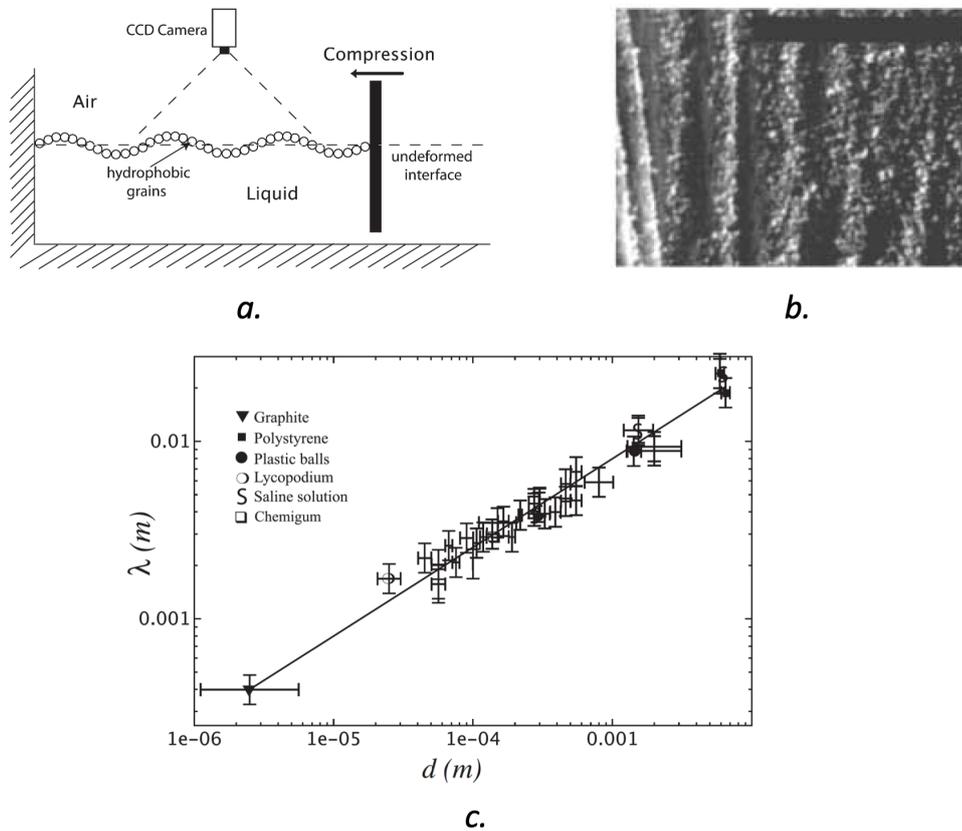


Fig. 1.9 Compression d'une interface chargée de particules. a. Montage expérimental classique d'une cuve de Langmuir permettant la compression d'une interface liquide-air chargée de particules solides. b. Photographie en vue de dessus des rides à l'interface résultant de la compression (la barre noire représente 5mm). c. Mesure expérimentale de l'évolution de la longueur d'onde des rides en fonction du diamètre des particules adsorbées. La ligne noire correspond à la prédiction théorique ([65]).

La rhéologie des émulsions de Pickering montre que les modules de conservation et de dissipation varient très peu avec la fréquence de sollicitation [82, 83] ce qui suggère un comportement élastique de ces émulsions et donc de l'interface.

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

Ce résultat est confirmé par la rhéologie des interfaces couvertes de particules [68, 69] où les modules surfaciques ne dépendent également pas de la fréquence appliquée. Néanmoins, ces études ont permis de mettre en évidence deux régimes distincts. Pour des taux de déformation faibles ($< 0.1\%$), les modules restent constants et le comportement est élastique. En revanche, pour des déformations plus élevées, les valeurs des deux modules diminuent. Cela suggère que les interfaces couvertes de particules se comportent donc comme des solides à seuil à deux dimensions. Les phénomènes irréversibles d'expulsion ou de superposition de couches observés à grande déformation [64, 67, 69], ou même à faible déformation pour des particules très hydrophiles, suggèrent un comportement plastique de l'interface. Plusieurs études ont montré que le comportement plus ou moins plastique de l'interface dépend de la nature de l'affinité des particules pour l'une ou l'autre des phases, c'est-à-dire de leur mouillabilité, ainsi que des interactions interparticulaires (attractives ou répulsives) [68, 69]. Pour des gouttes d'huile dans l'eau, les particules hydrophobes (plutôt enfoncées dans l'huile) conduisent à la déformation élastique de l'interface, tandis que les particules les plus hydrophiles sont expulsées dès le début de la déformation [62, 64]. Une analyse théorique récente [76] a abouti à la même conclusion. Deux explications sont proposées. La première est d'ordre géométrique : l'énergie de désorption de la particule diminue lorsque celle-ci présente un angle de contact la plaçant plus dans la phase externe. L'expulsion est le phénomène dissipatif le plus favorable car la particule est moins attachée à l'interface. La seconde s'intéresse aux interactions entre particules. Lorsque les particules sont hydrophobes, elles présentent des interactions attractives qui empêchent l'expulsion et l'interface se déforme.

Nous détaillons dans un premier temps le comportement élastique à faibles taux de déformation pour des particules plutôt hydrophobes, puis nous nous intéressons au comportement hystérétique à grandes déformations.

Vella *et al* [65] se sont intéressés aux interfaces couvertes de billes solides hydrophobes de différentes tailles ($150\mu m < r_s < 3.5mm$) à l'interface eau-air. Ils ont observé la formation de rides à la surface (Figure 1.9b.) lorsque l'interface est soumise à une compression uniaxiale (Figure 1.9a.). Ce phénomène est parfaitement réversible, les rides disparaissant lorsque la pression n'est plus appliquée. De plus, la longueur d'onde de ces rides dépend de la taille des particules adsorbées. D'un point de vue théorique, l'interface est modélisée comme un solide élastique à deux dimensions présentant :

1. Un module d'Young E et un coefficient de Poisson ν :

$$E \propto \left(\frac{1 - \nu}{1 - C} \right) \left(\frac{\gamma}{2r_s} \right) \quad (1.15)$$

où C est la fraction surfacique en particules. En pratique, lorsque l'interface est soumise à compression, la fraction surfacique peut être considérée comme maximale, égale à celle d'un empilement hexagonal compact à deux dimension : $C \sim 0.91$.

1.3. STRUCTURE ET COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UNE INTERFACE CHARGÉE DE PARTICULES SOLIDES

2. Un module de flexion B :

$$B = \frac{2Er_s^3}{3(1-\nu^2)} \quad (1.16)$$

En considérant que l'interface se comporte comme une feuille élastique d'épaisseur $2r_s$ soumise à la gravité, la longueur d'onde des rides est donnée par [65] :

$$\lambda = \pi \left(\frac{16B}{\rho g} \right)^{1/4} \quad (1.17)$$

où ρ est la masse volumique du liquide sur lequel les particules reposent, et g l'accélération de la pesanteur. Ce modèle décrit très bien les données expérimentales (voir Figure 1.9c.). Une étude plus récente [67] menée à une interface eau-huile a confirmé ce modèle pour des particules plus petites ($r_s = 0.4 - 5 \mu m$). Pour des particules dont le rayon est inférieur à $0.4 \mu m$, le modèle a dû être ajusté car il sous-estimait la longueur d'onde mesurée. Cela a été attribué à une raideur au flambement trop faible de l'interface et ainsi à la formation de multi-couches de particules localement, rendant le phénomène irréversible.

Enfin, le caractère granulaire des interfaces couvertes de particules soumises à grandes déformations a été plusieurs fois mentionné [73, 94] sans pour autant être modélisé. La rhéologie des milieux granulaires est néanmoins bien connue dans la littérature, et nous en donnons les éléments clés dans la suite pour éclairer cette discussion.

1.3.3 Plasticité d'un milieu granulaire cohésif

Le comportement des interfaces couvertes de particules soumises à de grands taux de déformation et de cisaillement suggère que dans ces conditions la distance entre les particules est faible, voire que les particules sont en contact. D'un point de vue purement mécanique, cela implique qu'il faut prendre en compte la friction entre les grains. Ce phénomène est à l'origine du comportement plastique d'un matériau granulaire cohésif (humide) lorsqu'il est cisailé (statiquement ou en écoulement) [92].

Une façon de mesurer la plasticité d'un milieu granulaire cohésif est d'utiliser une cellule de cisaillement. Il existe une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement à la rupture τ et la contrainte normale appliquée σ [92] :

$$\tau = c + \mu\sigma_{ext} \quad (1.18)$$

où μ est le coefficient de friction granulaire, σ_{ext} la contrainte externe appliquée au système et c est la cohésion du milieu. L'équation (1.18) a été validée pour de nombreux matériaux granulaires cohésifs [89, 90, 93]. Lorsque le coefficient de friction granulaire s'écrit simplement $\mu = \tan(\delta)$ avec δ l'angle de friction entre les particules, la situation peut être résumée et résolue avec le cercle de Mohr présente en Figure 1.10, et le critère de Mohr-Coulomb

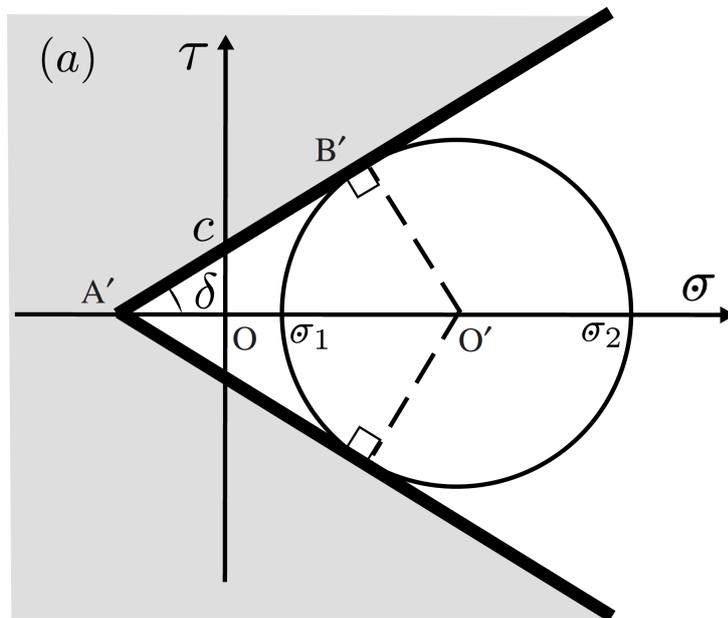


Fig. 1.10 Cercle de Mohr pour un matériau cohésif, d'après [92].

peut se réécrire :

$$F(\sigma_1, \sigma_2) = (\sigma_1 - \sigma_2)^2 - \sin^2 \delta \left(\sigma_1 + \sigma_2 + \frac{2c}{\tan \delta} \right)^2 = 0 \quad (1.19)$$

avec σ_1 et σ_2 les contraintes minimum et maximum respectivement. Le coefficient de friction μ et le terme de cohésion sont donc les deux paramètres clés qui régissent la plasticité du milieu.

a) Friction granulaire

Le comportement d'un matériau granulaire est gouverné par le nombre visqueux adimensionné I_η [85] qui représente le rapport entre un temps microscopique nécessaire aux réarrangements internes sous la contrainte et un temps macroscopique de cisaillement :

$$I_\eta = \frac{\eta_e \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (1.20)$$

où η_e est la viscosité de la phase liquide, et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. La rhéologie du système est alors entièrement déterminée par les deux lois $\tau = \mu(I_\eta) \sigma$ et $C_{vol} = C_{vol}(I_\eta)$ où C_{vol} est la fraction volumique en particules. Boyer et al. [85] ont proposé une loi générale pour le coefficient de friction valable aussi bien pour les suspensions que pour les granulaires cohésifs :

$$\mu(I_\eta) = \mu^c(I_\eta) + \mu^h(I_\eta) \quad (1.21)$$

1.3. STRUCTURE ET COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UNE INTERFACE CHARGÉE DE PARTICULES SOLIDES

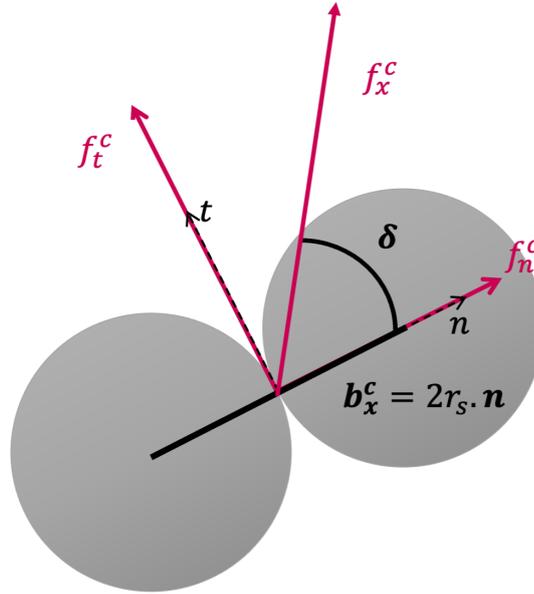


Fig. 1.11 Représentation schématique de la friction entre deux billes solides. b_x^c : vecteur entre le centre des deux billes ; t et n : vecteurs unitaires tangent et normal au frottement respectivement ; f_x^c : force au contact ; f_t^c et f_n^c : composantes tangentielle et normale respectivement ; δ : angle de friction au contact.

où $\mu^c(I_\eta)$ correspond à une contribution des contraintes de contact et s'écrit :

$$\mu^c(I_\eta) = \mu_1 + \frac{\mu_2 - \mu_1}{1 + I_0/I_\eta} \quad (1.22)$$

et $\mu^h(I_\eta)$ à une contribution des contraintes hydrodynamiques et s'écrit :

$$\mu^h(I_\eta) = I_\eta + \frac{5}{2} C_{vol,m} I_\eta^{1/2} \quad (1.23)$$

avec $\mu_1 = \tan(\delta) = \tan(21^\circ)$, $\mu_2 = 0.7$, $I_0 = 0.005$, et $C_{vol,m} = 0.585$ la fraction volumique maximale. Lorsque les contraintes de contact dominent, c'est-à-dire que $I_\eta \rightarrow 0$, nous retrouvons un coefficient de friction constant $\mu = \mu_1 = 0.32$. Cette valeur est classique pour deux billes solides (de silice par exemple) au contact l'une de l'autre [87, 89].

Dans le cas où les contraintes de contact dominent et que le coefficient de friction s'écrit simplement $\mu = \tan(\delta)$, la situation peut être représentée par le schéma en Figure 1.11. Le coefficient de friction donne la relation entre les deux composantes de la force au contact : $f_t^c = \mu f_n^c$ au seuil de glissement.

b) Cohésion

Ce sont les interactions capillaires attractives qui sont responsables de la cohésion d'un matériau granulaire humide. La cohésion s'écrit simplement :

$$c = \mu\sigma_{int} \quad (1.24)$$

où σ_{int} est la contrainte interne au système et permet de modéliser les interactions entre les particules. L'expression du terme de contrainte interne est donc directement liée aux interactions capillaires en jeu. L'interaction capillaire dominante dépend des conditions initiales de mouillage des particules (partiel ou total) [92, 93]. Par exemple, lorsque les grains sont entièrement mouillés elle s'écrit $\sigma_{int} = 5\gamma/r_s$ où γ est la tension interfaciale et r_s le rayon des particules. Dans le régime dit pendulaire, où seuls des ponts capillaires se forment entre les grains, la force d'interaction est donnée par $F_{cap} = 2\pi\gamma r_s \cos(\theta)$ avec θ l'angle de mouillage du film sur les particules. Les grains sont alors soumis à une contrainte interne :

$$\sigma_{int} \sim \frac{9C \cos(\theta)\gamma}{2r_s} \quad (1.25)$$

A présent revenons à notre problème initial. La rhéologie des interfaces couvertes de particules est riche, tout comme celle des milieux granulaires. En revanche, aucun lien entre ces deux domaines n'a encore été proposé, ce qui permettrait pourtant de décrire le comportement plastique à grandes déformations des interfaces couvertes de particules.

La section suivante s'intéresse à l'écoulement de gouttes couvertes de tensioactifs et de particules.

1.4 Écoulement de gouttes couvertes

Nous présentons ici les résultats majeurs sur l'écoulement de gouttes couvertes de tensioactifs et de particules : d'abord en volume, puis confinées dans un canal et enfin les quelques études menées dans une contraction.

1.4.1 Gouttes couvertes de tensioactifs

a) En volume

Dans cette section, nous ne prétendons pas proposer un état de l'art exhaustif, mais seulement quelques cas de figure emblématiques qui rendent compte de l'influence des tensioactifs sur le comportement de gouttes dont la surface est recouverte de tensioactifs et qui sont en écoulement. De nombreuses études se sont révélées théoriques dans la mesure où il est difficile d'accéder à la concentration surfacique en tensioactifs dans de tels systèmes.

De petites quantités de tensioactif peuvent changer radicalement le comportement des bulles et des gouttes [95]. Par exemple, une bulle montante se déplace plus vite dans l'eau

1.4. ÉCOULEMENT DE GOUTTES COUVERTES

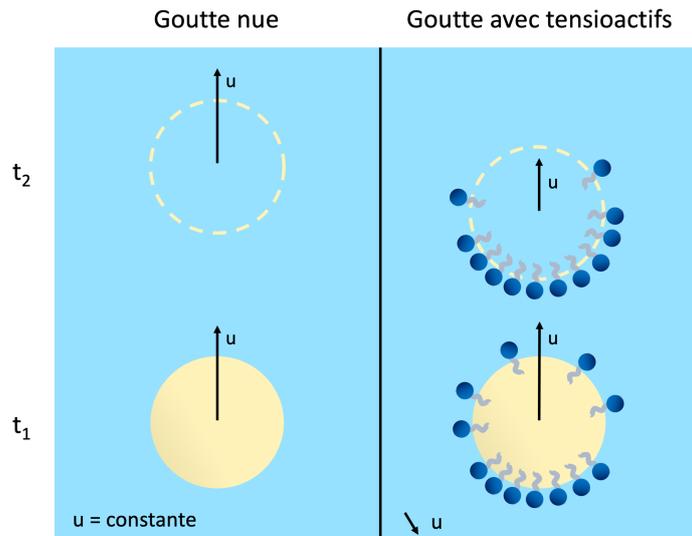


Fig. 1.12 Schéma présentant la comparaison entre une bulle nue et une bulle couverte de tensioactifs montant dans de l'eau.

pure qu'en présence de tensioactifs. Le mouvement de la bulle génère une distribution non uniforme des tensioactifs à la surface, avec une accumulation à l'arrière de la bulle (schéma Figure 1.12). Ce gradient de concentration de surface résulte en un gradient de tension de surface qui génère une contrainte de cisaillement tangentielle sur la surface de la bulle. Cela entraîne la diminution de la vitesse de montée de la bulle. L'augmentation de la concentration en tensioactifs a pour conséquence la diminution de la vitesse de la bulle (schéma Figure 1.12) jusqu'à ce que celle-ci présente le même coefficient de traînée qu'une sphère dure.

Par ailleurs, une goutte ou une bulle immergée dans un fluide immiscible et initialement au repos peut être mise en mouvement par la présence de tensioactifs. Lorsqu'un gradient de température dans le fluide externe est appliqué, les tensioactifs s'accumulent au niveau du pôle de plus haute température, générant un gradient de tension de surface de part et d'autre de la goutte [97–99]. Ce phénomène est une facette des effets appelés effets thermocapillaires. L'effet Marangoni propulse alors la goutte vers les régions de plus haute température. L'effet thermocapillaire est contrôlé par le transport des tensioactifs à la surface de la goutte.

Enfin, le comportement d'une goutte dans un écoulement cisailant en présence de tensioactifs a été étudié de manière théorique [96] et expérimentale [100, 101]. Il a notamment été mis en évidence dans tous les cas que la déformation de la goutte génère des gradients de concentration en tensioactifs responsables de gradients de tension de surface le long de la goutte. Les effets Marangoni induits peuvent générer un fractionnement de la goutte dit tip-streaming, différent du fractionnement classique sous écoulement. Le mode de rupture est contrôlé par la concentration en tensioactifs en bulk (Figure 1.9).

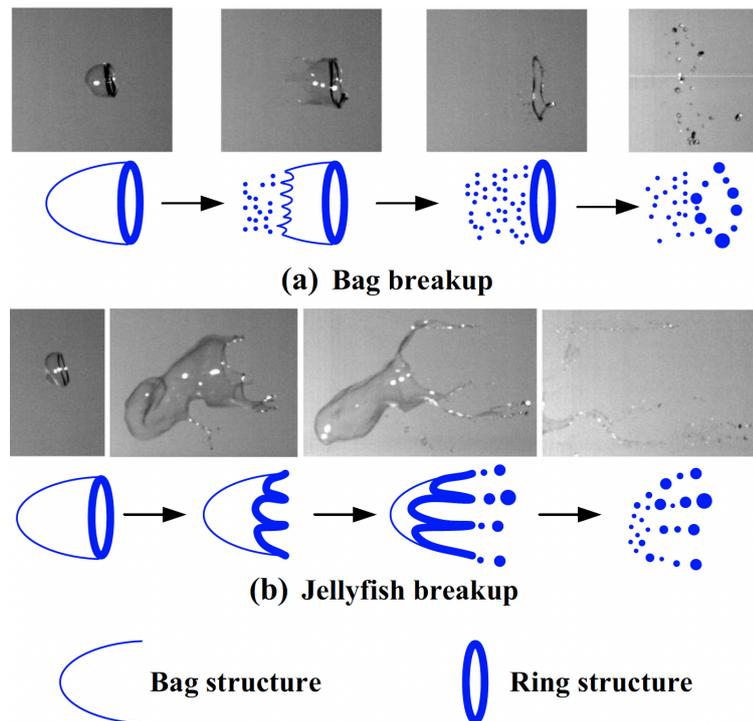


Fig. 1.13 Mode de rupture d'une goutte. **a.** Fractionnement en forme de sac (0.01wt% SDS). **b.** Fractionnement en forme de méduse (5.00wt% SDS). Direction du flux d'air : de la droite vers la gauche, vitesse du flux : 16.1 m/s. Figure d'après [100].

b) Dans un canal de section constante

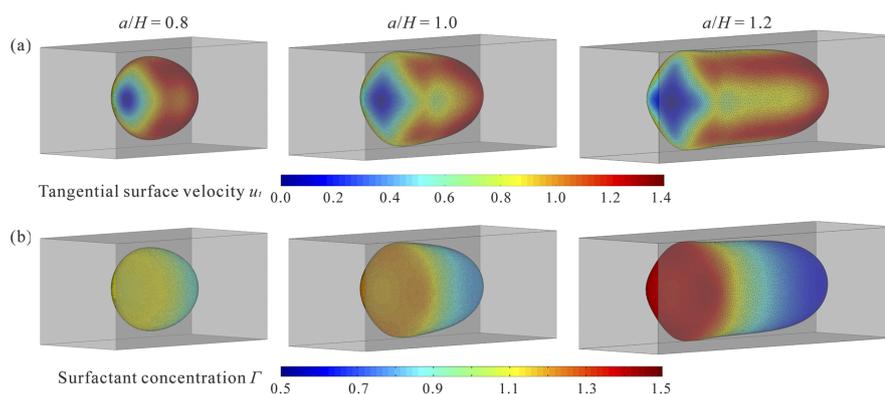


Fig. 1.14 Gradient de concentration en tensio-actif à la surface d'une goutte dans un canal de section carrée constante ([105]). Dépeuplement en tensioactifs à l'avant et accumulation à l'arrière.

Des études numériques montrent qu'une goutte se déplaçant dans un canal de section constante en présence de tensioactifs est soumise à des effets Marangoni de la même façon que lorsqu'elle se déplace en volume [102, 105]. Le gradient de concentration en tensioactifs

1.4. ÉCOULEMENT DE GOUTTES COUVERTES

(accumulation à l'arrière) est d'autant plus important que le degré de confinement de la goutte est élevé (de gauche à droite sur la Figure 1.14). Le gradient de vitesse interfaciale est exactement inverse avec des vitesses plus élevées à l'avant de la goutte (Figure 1.14). Ces effets Marangoni sont accrus lorsque le rapport de viscosité entre la phase externe et la phase interne et le nombre capillaire Ca diminuent (ce qui est par exemple possible lorsque la viscosité de la phase externe diminue).

De plus, lorsque la goutte est confinée, l'ajout de tensioactifs est plus impactant que pour une situation où elle est libre en volume. En effet, dès lors que la goutte ne mouille pas la paroi du canal, un film de lubrification se forme. Son épaisseur influence le mouvement de la goutte et elle varie $\propto Ca^{2/3}$ [27]. Or, le nombre capillaire est inversement proportionnel à la tension de surface. Ainsi, plus la quantité de tensioactifs adsorbés à l'interface est grande, plus l'épaisseur du film est grande. Cela augmente alors par exemple le degré de confinement de la goutte et par conséquent l'effet Marangoni [106, 107].

Enfin, il n'y a aucune étude réalisée à ce jour avec des gouttes de Pickering dans une telle géométrie.

c) Dans une contraction

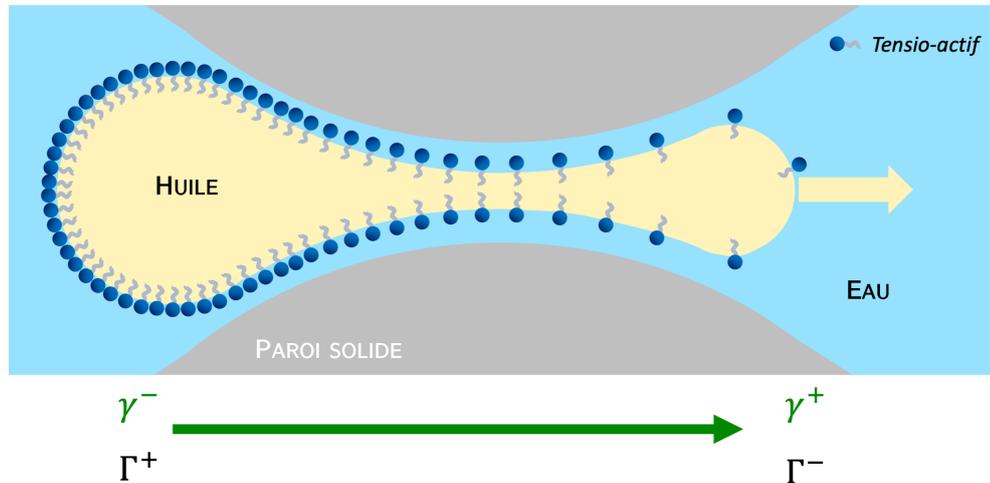


Fig. 1.15 Schéma du gradient de concentration en tensioactifs à la surface d'une goutte d'huile s'écoulant dans une contraction lorsque l'avant de goutte est dépeuplé en tensioactifs (diminution de concentration surfacique Γ).

L'écoulement de gouttes chargées de tensioactifs dans une contraction a été examiné dans la littérature. La diminution de la tension interfaciale induit une diminution des pressions de Laplace et donc favorise le passage dans une contraction en abaissant le seuil de bouchage. Des concentrations de surface en tensioactifs constantes et uniformes sont parfois considérées [110]. Néanmoins, des gradients de concentration induits par l'écoulement dans les espèces adsorbées peuvent être attendus puisque la surface de la goutte est

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

dilatée dans la contraction. De tels gradients ont été mis en évidence dans des études numériques traitant de gouttes ou de bulles chargées de tensioactifs traversant une contraction [111, 112]; ces simulations ont révélé de forts gradients de concentration entre l'avant et l'arrière. Cependant, peut-être en raison des différentes géométries de contraction considérées, les directions des gradients mis en évidence sont opposées, la concentration en tensioactifs diminuant à l'avant de la goutte dans une étude (Figure 1.2 [111]), et augmentant dans l'autre [112]. Une étude plus approfondie est donc nécessaire pour bien comprendre les effets en jeu. De plus, le développement de gradients de concentration dans une contraction n'a jamais été étudié expérimentalement, à notre connaissance.

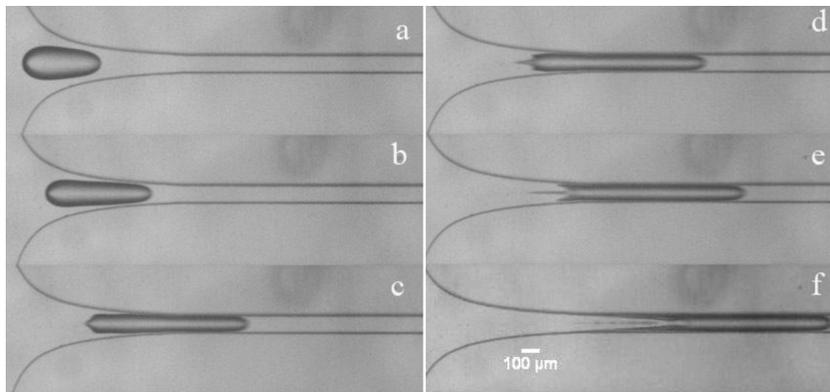
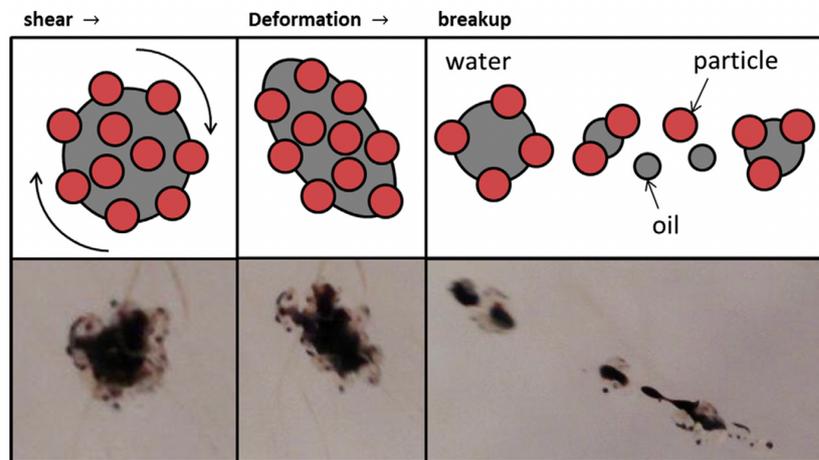


Fig. 1.16 *Déformation d'une goutte d'huile dans l'eau couverte de tensioactifs en écoulement dans une contraction hyperbolique. Images tirées de [108].*

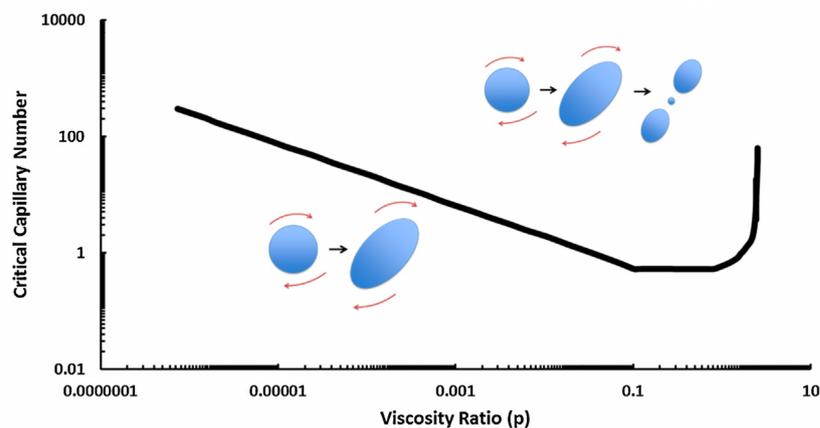
Par ailleurs, Mulligan *et al* [108] ont étudié expérimentalement le comportement de gouttes couvertes de tensioactifs dans une contraction hyperbolique. La goutte est soumise à un écoulement élongationnel et à un cisaillement. Son comportement est alors comparable à celui d'une bulle montante dans une solution de tensioactifs. La déformation de la goutte est dans un premier temps comparable à celle d'une goutte cisillée en volume et soumise à un flux élongationnel. Leurs expériences montrent que l'ajout de tensioactifs provoque la formation de pointes à l'arrière de la goutte et le fractionnement de celles-ci en petites gouttelettes — ou tip-streaming — (voir Figure 1.16) au-delà d'un nombre capillaire critique qui dépend du degré de confinement de la goutte (rapport entre le rayon initial de la goutte et celui de la partie étroite de la contraction) : plus ce dernier est élevé, plus le nombre capillaire critique de formation des pointes est faible. De plus, lorsque la goutte présente un degré de confinement proche de l'unité, une seule pointe se forme. A des degrés plus élevés, deux pointes se forment. La formation des pointes et leur rupture sont attribuées à l'accumulation de tensioactifs à l'arrière de la goutte qui abaisserait de manière significative la tension de surface.

1.4.2 Écoulement de gouttes Pickering

a) En volume



a.



b.

Fig. 1.17 **a.** Déformation d'une goutte Pickering soumise à cisaillement. **b.** Nombre capillaire critique pour le fractionnement en fonction du rapport de viscosité entre les deux phases. Figure d'après [103].

La littérature est beaucoup moins riche pour les gouttes couvertes de particules. Il a néanmoins été mis en évidence que lorsque celles-ci sont introduites dans un écoulement cisailant, elles se déforment moins facilement qu'une goutte nue [104]. Elles ne présentent par exemple pas de pointes. Les mécanismes de fractionnement de la goutte sont également altérés. Cela dépend de la fraction volumique (ou surfacique) en particules, mais aussi de l'angle de contact des particules, ce qui n'est pas étonnant au regard des paramètres clés qui contrôlent la déformation d'une interface couverte de particules (voir section précédente). Une étude récente [103] a montré que pour des grosses particules à des fractions volumiques élevées, une goutte Pickering soumise à cisaillement se déforme elliptiquement (Figure 1.17.a.). Suite à cette déformation, la goutte ne se fractionne pas nécessairement : le fractionnement est contrôlé par le rapport de viscosité entre les deux phases et la tension

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

interfaciale comme le montre la Figure 1.17.*b.*.

Il n'y a en revanche pas d'étude dans la littérature sur l'écoulement de gouttes Pickering dans un canal de section constante. Nous présentons ci-dessous le cas d'une contraction.

b) Dans une contraction

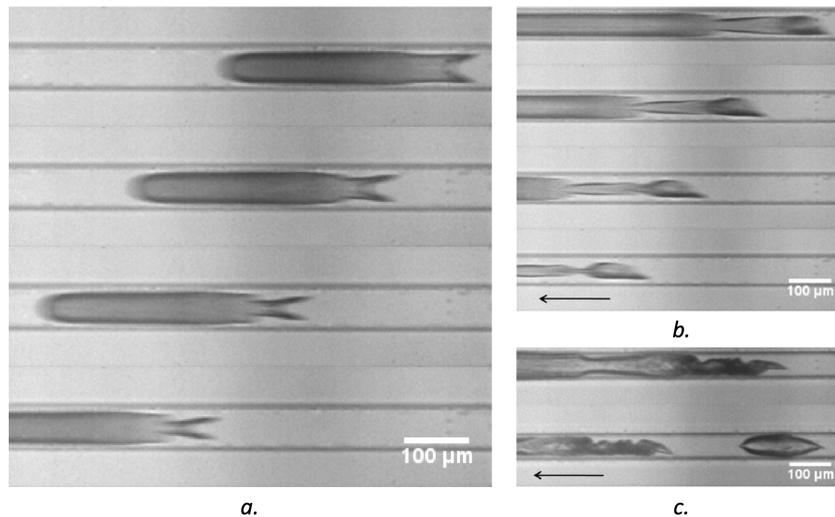


Fig. 1.18 *Déformation d'une goutte Pickering en écoulement dans une contraction hyperbolique couverte de particules de 500 nm. Images tirées de [109].*

Mulligan *et al* [109] ont réalisé le même travail (que celui qu'ils avaient mené sur les gouttes couvertes de tensioactifs [108]) sur des gouttes couvertes de particules. Nous précisons ici qu'à l'instant où le comportement de la goutte est étudié, la section du canal est quasi constante et ce dernier est beaucoup plus long que la goutte. Leurs expériences ont mis en évidence des comportements similaires aux gouttes chargées de tensioactifs. La goutte suit d'abord une déformation elliptique comme lorsqu'elle est soumise à un flux élongationnel en volume, puis des pointes se forment (Figure 1.18.*a.*). A des degrés de confinement et des nombres capillaires plus élevés, des rides se forment, l'interface flambe (Figure 1.18.*b.*) avant de s'effondrer complètement (Figure 1.18.*c.*). Ce comportement final est attribué à la limite d'élasticité de l'interface, alors que les particules sont massivement accumulées et comprimées à l'arrière de la goutte par le cisaillement externe.

Plus récemment, le passage d'une goutte Pickering dans une contraction plus courte où la goutte n'est jamais en régime permanent et où sa vitesse augmente puis diminue a été exploré [113]. Il a alors été mis en évidence que lorsque l'arrière de la goutte passe la partie convergente de la contraction, l'interface flambe et forme des rides (voir flèche rouge sur la Figure 1.19) même pour des vitesses très faibles (temps de passage de la goutte supérieur à 1 min!).

1.5. RÉSUMÉ ET PROBLÉMATIQUES GÉNÉRALES

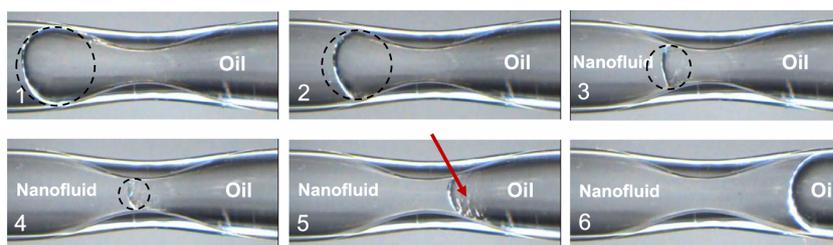


Fig. 1.19 Séquence d'images d'une goutte Pickering couverte de particules de 44 nm de rayon dans une contraction. Images tirées de [113]. Cercles en pointillés noirs : guide pour les yeux pour visualiser la déformation à l'arrière de la goutte.

1.5 Résumé et problématiques générales

Finalement, la rhéologie des interfaces couvertes de tensioactifs ou de particules a été abondamment étudiée dans la littérature et est dans l'ensemble bien comprise, même si certains points restent à éclaircir. Notamment, peu d'études ont été menées sur les interfaces couvertes de particules soumises à grande déformation. Le caractère plastique de ces interfaces n'a pas été modélisé, alors que la plasticité des milieux granulaires cohésifs à trois dimensions est bien connue et maîtrisée. De plus, l'étude des gouttes chargées de particules dans une contraction reste aujourd'hui encore assez pauvre. Il serait notamment intéressant d'étudier des cas de figure où la condition de bouchage par pontage des particules est atteinte. Mais il faudrait d'abord étudier ces objets à des taux de déformation élevés, ce qui permettrait d'apporter des réponses sur le couplage des dynamiques interfaciales, de l'élasticité, de la plasticité de l'interface avec l'écoulement de la goutte.

Par ailleurs, l'étude du comportement de gouttes chargées de tensioactifs soumises à déformation dans une contraction reste sujet à controverse. Une étude expérimentale est nécessaire pour étudier le sens et l'influence des gradients de tensions de surface sur le mouvement de la goutte lorsque celle-ci est soumise à des vitesses d'expansion et de contraction élevées.

Nous nous proposons donc d'étudier le comportement de gouttes initialement saturées en tensioactifs ou en particules dans une contraction en balayant une large gamme de vitesse de déformation et d'écoulement. Nous cherchons à caractériser et quantifier l'influence de ces espèces adsorbées sur l'écoulement.

Notre manuscrit s'organise comme ceci : le Chapitre 3 présente l'ensemble de nos résultats expérimentaux et adoptons une approche essentiellement qualitative pour préparer l'ensemble des chapitres suivants. Le Chapitre 4 est consacré aux gouttes couvertes de tensioactifs en écoulement dans une contraction en décrivant les dynamiques interfaciales à l'avant de la goutte et l'évolution de la morphologie à l'arrière. Puis, dans le Chapitre 5, nous détaillons les régimes d'écoulement des gouttes Pickering dans la contraction. Le Chapitre 6 fait l'objet de l'étude du flambement de l'arrière d'une goutte Pickering et de

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

l'expulsion de particules. Nous proposerons finalement une synthèse sur le bouchage et le temps de passage des gouttes dans la contraction au Chapitre 7 avant de conclure. Le Chapitre 2 présente les systèmes expérimentaux ainsi que le montage mis en place pour répondre à ces différentes problématiques.

Nous proposerons en dernier lieu quelques perspectives permettant de donner une portée industrielle à notre travail.

Chapitre 2

Systèmes expérimentaux et montage

Nous détaillons ici les systèmes expérimentaux utilisés au cours de la thèse. Nous nous attachons dans un premier temps à présenter et caractériser les différents éléments permettant de formuler les émulsions, c'est-à-dire la phase dispersée (l'huile ici), et les espèces stabilisantes (tensioactifs ou particules solides). Nous décrivons ensuite la formulation des émulsions de Pickering et la génération des gouttes chargées de tensioactifs par co-écoulement. Enfin, nous présentons le montage expérimental de la contraction qui permet l'étude modèle du comportement d'une goutte d'huile dans un pore.

2.1 Choix des systèmes

2.1.1 Huiles et solution aqueuse

Les expériences présentées dans cette thèse sont réalisées avec une solution aqueuse contenant du NaCl à 10^{-4} mol.L⁻¹ pour contrôler la force ionique. Elle présente une viscosité de $\eta_e = 0.89.10^{-3}$ Pa.s. Pour certaines expériences, nous avons augmenté la viscosité de la phase aqueuse par l'ajout de :

- glycérol à hauteur de 40wt%, donnant $\eta_e = 3.12.10^{-3}$ Pa.s,
- glycérol à hauteur de 50wt%, donnant $\eta_e = 5.63.10^{-3}$ Pa.s,
- maltodextrine De2 à hauteur de 15wt%, donnant $\eta_e = 8.9.10^{-3}$ Pa.s.

L'huile utilisée dans cette thèse est du dodécane acheté chez *Sigma Aldrich* et de pureté > 99.0%. Sa densité est de 0.78 et il est immiscible avec l'eau. Il présente une viscosité $\eta_o = 1.345.10^{-3}$ Pa.s. Sa tension interfaciale avec la solution aqueuse de NaCl à 10^{-4} mol.L⁻¹ a été mesurée à $\gamma_{o/w} = 38.6 \pm 0.6$ mN.m⁻¹. Cette valeur sera utilisée dans toute la thèse dès lors qu'il n'y a pas de tensioactif ajouté dans la solution aqueuse.

2.1.2 Particules solides

Les particules solides permettent de formuler et stabiliser des émulsions dites "de Pickering". Toutes les particules utilisées sont des microsphères de silice achetées chez le

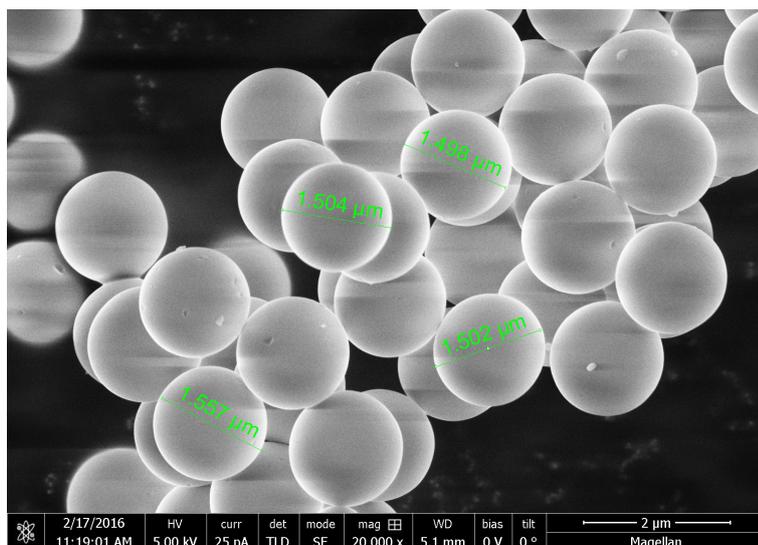


Fig. 2.1 Image de billes de silice de 750 nm de rayon au microscope électronique à balayage (MEB).

fabricant *Fiber Optic Center* présentant une pureté $> 99.9\%$, une densité de 2000 kg.m^{-3} et sont non poreuses. Des particules de différents rayons r_s sont utilisées : 125 nm, 375 nm, 750 nm, $1.5 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ avec un écart-type $< 7\%$. Les mesures de rayons ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) Quattro de l’Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG) en atmosphère humide à basse pression comme présenté sur la Figure 2.1.

Les billes de silice se présentent sous la forme d’une poudre blanche sèche. Nous les traitons thermiquement systématiquement avant utilisation en phase aqueuse afin de brûler tout résidu organique. Nous les mettons au four avec le protocole suivant : chauffage jusqu’à 600°C à 5°C.min^{-1} , palier de 5 min, chauffage jusqu’à 620°C à 5°C.min^{-1} , palier de 10 min puis redescende à température ambiante par inertie [114]. Une fois sortie du four, la silice est ajoutée à l’eau déionisée contenant $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl puis dispersée à la sonde à ultrasons. Après contrôle de la taille des agrégats éventuels à la DLS (Dynamic Light Scattering), nous avons établi la séquence suivante pour la sonde à ultrasons : utilisation à 40% de l’amplitude maximale en mode *Pulse* 15s *ON* puis 25s *OFF* répété 5 fois. Le flacon doit absolument être plongé dans un petit bain de glace pour éviter tout échauffement pouvant conduire à l’évaporation d’une partie de la solution et ainsi modifier les concentrations initiales.

Une fois les billes dispersées, nous mesurons le pH à 5.8. Nous centrifugeons l’échantillon et récupérons le surnageant afin de mesurer la conductivité : nous vérifions que celle-ci correspond à celle d’une solution aqueuse de NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ témoin avec une valeur de $1.4 \mu\text{S.m}^{-1}$. Nous réalisons également des mesures de COT (carbone organique Total) sur cet échantillon : la valeur mesurée correspond également à celle de la solution aqueuse témoin de NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces mesures confirment que la silice est ”propre” et ne

présente pas de résidus organiques ou minéraux qui pourraient se dissoudre en solution et modifier les propriétés physico-chimiques du système.

Enfin, des mesures de potentiel Zeta de ces billes de silice (réalisées au Nanosizer Malvern) donnent $\zeta = -45$ mV, mettant en évidence que ces silices sont chargées négativement.

2.1.3 Tensioactifs

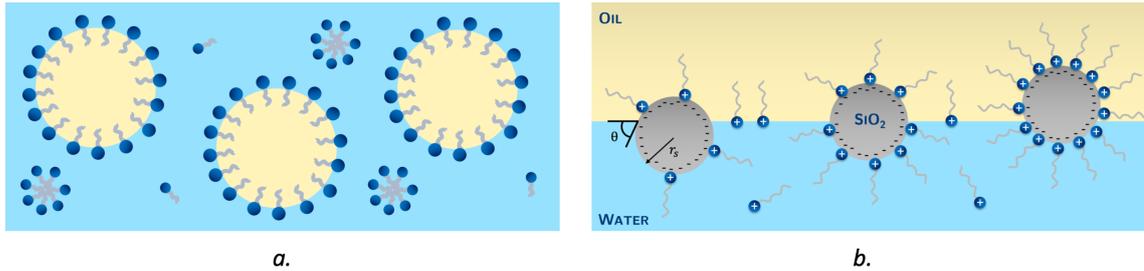


Fig. 2.2 Schéma de l'évolution de la position des billes de silice à l'interface suivant la quantité de tensioactif adsorbée.

Pour réaliser des gouttes couvertes de tensioactifs ou de particules stables, nous devons contrôler l'adsorption de ces deux espèces aux interfaces liquide-liquide. Les tensioactifs peuvent notamment s'adsorber à l'interface eau-huile, et permettre par exemple de stabiliser des gouttes d'huile dans l'eau (Figure 2.2.a.). Dans le cadre de l'étude portant sur les gouttes d'huile couvertes dans la contraction, nous avons utilisé des tensioactifs hydrosolubles (solubles dans la phase externe de l'émulsion). Parmi ceux-ci, nous avons sélectionné un tensioactif cationique et un tensioactif non ionique pour étudier l'influence de la charge sur la dynamique du tensioactif à l'interface.

Les tensioactifs peuvent également s'adsorber sur une surface solide. L'adsorption d'un tensioactif cationique sur des particules de silice chargées négativement placées à une interface eau-huile permet de contrôler l'hydrophobie de ces dernières. En effet, lorsque la tête cationique du tensioactif s'associe à un site SiO^- , l'ensemble présente une queue carbonée hydrophobe vers l'extérieur de la particule (Figure 2.2.b.). La position des particules à l'interface est ainsi contrôlée par la quantité de tensioactif adsorbée, modifiant l'affinité de la particule pour l'une ou l'autre des phases. Pour la présente étude, il nous faut donc contrôler l'adsorption d'un tensioactif non ionique et d'un cationique à l'interface eau-huile. Pour le cationique, nous devons également contrôler son adsorption sur la silice. Nous utilisons le même tensioactif cationique dans l'ensemble de cette thèse.

a) Cationique

Le tensioactif cationique sélectionné est le bromure d'hexacyltriméthylammonium (CTAB, $M = 364.45$ g.mol⁻¹). La température de Kraft du CTAB étant de 24.7 °C [42], nous avons réalisé l'ensemble de nos expériences à des températures supérieures ou égales à

cette température. Comme expliqué ci-dessus, il est utilisé pour deux raisons différentes au cours de nos expériences : soit pour stabiliser des gouttes de dodécane dans de l'eau, s'adsorbant ainsi à une interface liquide-liquide ; soit pour le contrôle de l'hydrophilie des billes de silice, auquel cas il s'agit d'une adsorption à une interface solide-liquide. Nous cherchons donc à caractériser son adsorption à ces deux interfaces.

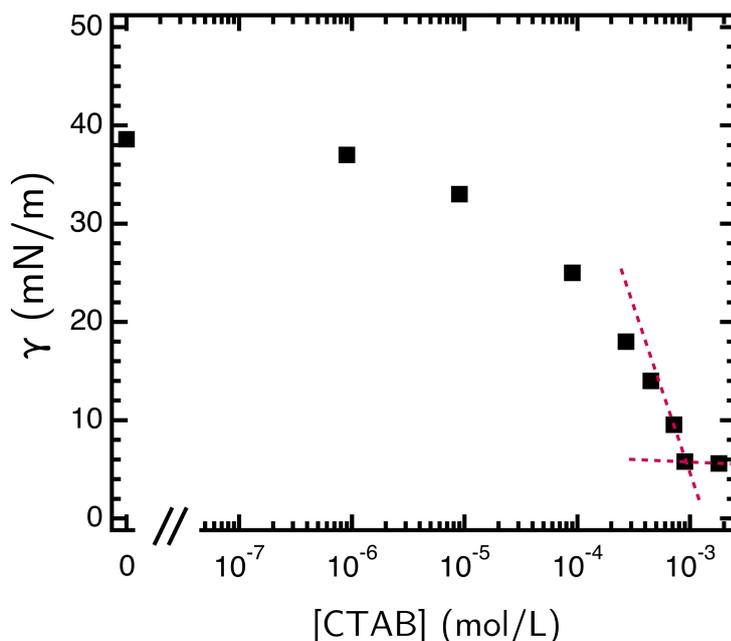


Fig. 2.3 Evolution de la tension interfaciale dodécane/solution de tensioactif en fonction de la concentration en CTAB. Les pointillés rouges marquent les deux portions de droites permettant de déterminer la CMC. D'après la thèse de G. Rondepierre [114].

Adsorption à l'interface liquide-liquide Pour l'adsorption du CTAB à l'interface eau-dodécane, nous nous appuyons sur les travaux de Gaëlle Rondepierre [114] réalisés dans la thèse précédente. L'évolution de la tension de surface eau-dodécane en fonction de la concentration en tensioactifs en solution (Figure 2.3) permet d'accéder aux différentes constantes relatives à l'adsorption du CTAB à l'interface eau-dodécane. Notamment, elle permet de déterminer la concentration micellaire critique (CMC) dudit tensioactif. Cette dernière correspond à la rupture de pente observée sur la courbe de tension de surface, indiquée par les deux segments de droite en pointillés rouges sur la Figure 2.3. Elle vaut $CMC = 9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Au-delà de la CMC, la tension de surface est constante ou évolue très faiblement et vaut $\gamma_{cmc} = 5.7 \text{ mN.m}^{-1}$.

De plus, la relation de Gibbs permet de déterminer la concentration interfaciale en tensioactif Γ pour des tensioactifs ioniques [32] à partir des mesures de tension de surface :

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d(\ln C)} \quad (2.1)$$

où $R = 8.314$ et $T = 298$ K. Au voisinage de la CMC, la courbe de γ en fonction de $\log C$ forme une droite dont la pente donne la concentration interfaciale à saturation $\Gamma_\infty = 2.6 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

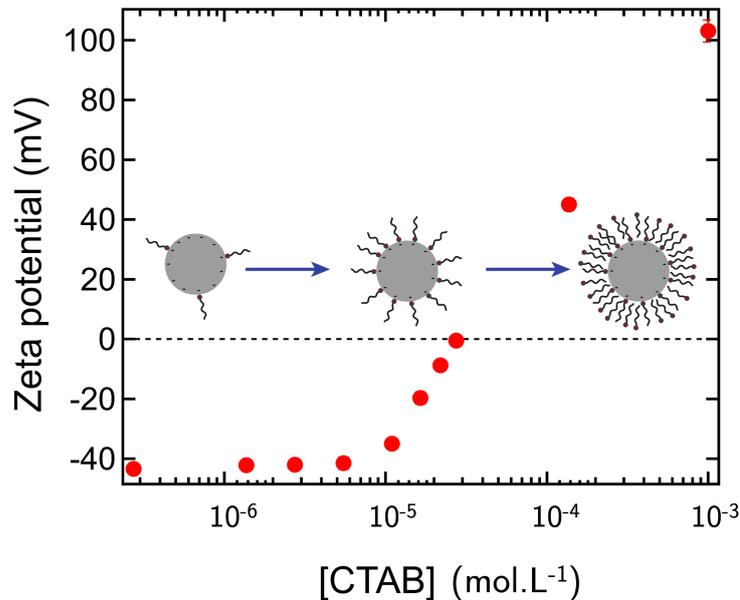


Fig. 2.4 Potentiel Zeta des billes de silice de $r_s = 750$ nm en fonction de la concentration en tensioactifs en solution normalisée par la CMC. La configuration de l'adsorption des tensioactifs à la surface des particules de silice est également représentée, déduite des mesures de potentiel ζ .

Adsorption à l'interface liquide-solide L'étude de l'adsorption du CTAB sur la silice en phase aqueuse a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. Il a notamment été mis en évidence que la morphologie de la couche adsorbée dépend de la concentration en tensioactifs dans le bulk [117] : à faible concentration, des monomères s'adsorbent jusqu'à ce qu'une monocouche se forme; puis l'adsorption continue jusqu'à formation d'une bicouche de tensioactifs. Ainsi, la charge de surface des particules évolue avec la concentration en tensioactifs dans la solution, passant de -45 mV à une valeur positive.

Pour mettre en évidence ce changement de charge de surface, nous avons réalisé des mesures de potentiel ζ au *nanosizer Malvern* avec le protocole suivant. Une fois la silice traitée thermiquement et dispersée dans l'eau déionisée contenant du NaCl à 10^{-4} mol.L⁻¹, le CTAB a été ajouté en concentration variable (de $2.5 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ à la CMC) en ajustant le volume de l'échantillon pour obtenir une concentration en particules à 0.1 wt% (pour des tailles de particules comprises entre 100 nm et 1 μm , le fabricant de l'appareil recommande une concentration en particules comprise entre 10^{-3} wt% et 1 wt%).

La solution de particules contenant le CTAB à la concentration souhaitée est ensuite placée sous agitation modérée durant 2h pour adsorption. A l'aide d'une seringue luer lock de 1 mL, la solution est prélevée (sous agitation pour garantir l'homogénéité de

CHAPITRE 2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET MONTAGE

l'échantillon dans les cas où il serait susceptible de sédimenter) puis injectée dans une cellule adaptée à la mesure du potentiel ζ .

La courbe en Figure 2.4 présente les mesures de potentiel ζ des particules de silice de r_s en fonction de la concentration de CTAB en solution. Jusqu'à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, le potentiel ζ présente un plateau à une valeur négative de -45 mV . A partir de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, le potentiel ζ augmente avec la concentration jusqu'à 100 mV , valeur à la CMC ($9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). On constate que l'annulation du potentiel ζ correspond à $3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est confirmée par l'observation à l'oeil nu de la solution lorsque l'on arrête l'agitation. En effet, au voisinage de cette concentration, des agrégats de particules sédimement alors rapidement ($\sim 1 \text{ min}$). Il n'y a plus de répulsion entre les particules qui sont initialement chargées. Or, l'annulation du potentiel ζ indique que tous les sites SiO^- chargés négativement sont occupés par des monomères de CTAB adsorbés. Cela confirme qu'une monocouche de tensioactifs se forme au voisinage de $3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations en tensioactifs plus élevées, le potentiel ζ devient positif ce qui confirme la formation d'une bicouche de tensioactifs avec des têtes polaires cationiques tournées vers l'extérieur de la particule.

Par ailleurs, ces mesures permettent de déduire l'évolution de l'hydrophobie des particules. En effet, jusqu'à $3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en CTAB, les particules sont dans une phase d'hydrophobisation : à mesure que la concentration augmente jusqu'à cette valeur, les particules présentent de plus en plus de queues hydrophobes.

b) Non ionique

Le tensioactif non ionique que nous avons sélectionné est le Brij 58 (ether d'hexadécylpolyoxyethylene avec 20 groupes ethoxy). Il présente la même longueur de chaîne que le CTAB et est hydrosoluble. Il a été largement caractérisé dans la littérature notamment à l'interface eau-dodécane [132, 135]. Sa CMC a été mesurée entre $0.0025 - 0.003 \text{ mmol.L}^{-1}$, nous retiendrons $0.0028 \text{ mmol.L}^{-1}$ comme valeur moyenne. La tension de surface à la CMC est $\gamma_{cmc} = 7 \text{ mN.m}^{-1}$ et la concentration à la surface à saturation est $\Gamma_\infty = 2.7 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$. Il s'agit donc d'un tensioactif non ionique présentant des caractéristiques proches du CTAB. C'est donc un excellent candidat pour étudier l'influence de la nature du tensioactif (ionique ou non) en comparaison du CTAB sur l'écoulement d'une goutte d'huile dans une contraction.

2.2 Émulsions de Pickering modèles

Nous avons mis en oeuvre un protocole permettant de préparer des émulsions de Pickering modèles avec une taille de goutte et une fraction surfacique en particules contrôlées. Nous présentons ici le protocole de formulation desdites émulsions que nous caractérisons ensuite par microscopie optique.

2.2. ÉMULSIONS DE PICKERING MODÈLES

2.2.1 Préparation

La préparation des émulsions s'effectue en deux étapes clés. Il s'agit d'abord de traiter les billes de silice puis de les disperser dans l'eau. Dans un second temps, nous procédons à l'émulsification qui consiste essentiellement à ajouter l'huile et à mélanger énergétiquement le tout.

a) Traitement des microsphères de silices

Le traitement thermique (élimination des résidus organiques au four) des silices et leur dispersion dans une solution de NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont réalisés suivant le protocole décrit ci-dessus en section 2.1.2. Le seul paramètre qui change ici est le volume considéré. Nous dispersons la silice dans 10 mL de solution de NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle que soit la quantité de silice considérée.

b) Protocole d'émulsification

Une fois la silice dispersée dans l'eau, 5 mL de dodécane sont ajoutés. Puis le mélange est agité à 18 000 rpm à l'Ultra Turrax durant 30s. Nous attendons alors quelques minutes le temps que l'émulsion crème (le dodécane présentant une densité de 0.78, plus faible que celle de l'eau) et nous vérifions qu'il n'y a pas de silice en excès qui sédimente.

La silice étant très hydrophile (voir mesures de potentiel ζ Figure 2.4), nous ajoutons un peu de tensioactif (CTAB) en solution pour réguler son hydrophilie et nous assurer que l'ensemble de la silice s'adsorbe à l'interface eau-huile. Après quelques essais, nous avons ajusté la quantité optimale de tensioactif à un rapport massique tensioactif sur silice de 10^{-4} pour la silice de 750 nm de rayon. Lorsque nous changeons la taille des particules, nous gardons la même surface de silice pour obtenir le même rayon de gouttes (principe de la coalescence limitée) et ainsi la quantité de tensioactif rapportée à celle de silice est la même pour des échantillons où nous formulons la même taille de gouttes. La concentration en CTAB introduit varie ainsi de $5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ suivant la quantité de billes utilisée. Cette quantité de tensioactif correspond à la quantité suffisante pour qu'il n'y ait plus de silice en excès dans la solution, autrement dit que toute la silice s'adsorbe à l'interface eau-huile, sans pour autant que les gouttes une fois formulées flocculent par écrantage des répulsions. En effet, dans la gamme de concentrations introduites, le potentiel ζ est de -45 mV (voir Figure 2.4) : il y a ainsi répulsion entre les particules de silice.

Le fait d'introduire une quantité de tensioactif proportionnelle à la surface de silice suppose implicitement que tous les tensioactifs s'adsorbent sur la silice, ce qui est vrai car les concentrations sont ici très faibles devant la CMC.

Enfin, ces échantillons sont dilués 5000 fois dans une solution de NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ car l'émulsion est trop concentrée pour être utilisée comme telle dans le montage de la contraction dans lequel nous souhaitons amener les gouttes une par une. En conséquence,

la concentration en tensioactif résiduel est $< 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ et n'a donc aucun impact sur la tension interfaciale eau-huile de nos échantillons qui reste égale à $\gamma_{o/w} = 38.6 \pm 0.6 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette concentration permet également de garantir qu'il n'y aura pas d'adsorption de tensioactif sur la paroi de la contraction [117]. Par ailleurs, la dilution ne semble pas affecter la stabilité de nos émulsions.

2.2.2 Caractérisation

Nous caractérisons les émulsions de Pickering grâce à la mesure de trois paramètres clés [140] : le rayon des gouttes Pickering obtenues, la fraction surfacique en silice et l'angle de contact triphasique eau-silice-dodécane. Les deux premiers, mesurés en fonction du rapport massique entre l'huile et la silice introduite permettent de vérifier que l'émulsification est complète et qu'elle suit bien un régime de coalescence limitée [141, 142]. Quant à l'angle de contact, il contrôle l'énergie d'adsorption ou de désorption des particules de silice à l'interface eau-huile [144].

a) Coalescence limitée

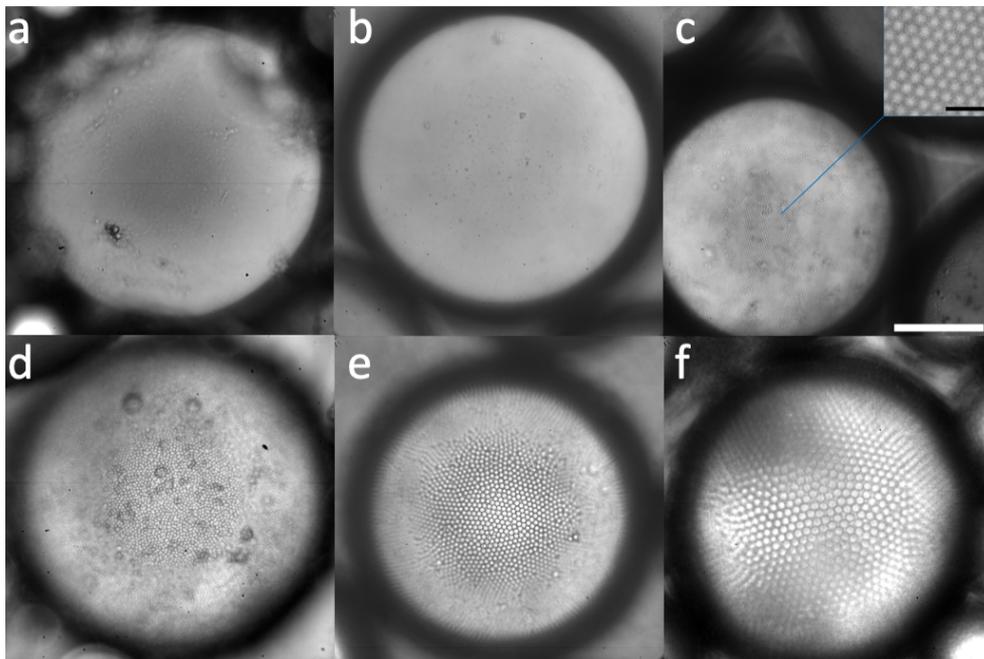


Fig. 2.5 Images réalisées au microscope optique inversé de gouttes de Pickering chargées de microsphères de silice : $r_s(\mu\text{m}) = (a)0.125, (b)0.375, (c)0.75, (d)1.5, (e)2.5$ et $(f)5$ (la barre d'échelle représente $50 \mu\text{m}$). L'insert dans c. est une vue rapprochée de la surface (échelle $5 \mu\text{m}$) : nous mesurons $C = 0,86 \pm 0,04$.

Nous caractérisons les gouttes Pickering formulées au microscope optique. L'objectif est d'obtenir des images permettant de mesurer le rayon R des gouttes et la concentration surfacique en silice. Nous utilisons le protocole suivant. Nous prélevons une goutte

2.2. ÉMULSIONS DE PICKERING MODÈLES

d'émulsion ayant crémé à l'aide d'une pipette Pasteur en plastique que nous déposons sur une lame de verre. Celle-ci est placée sur un microscope optique inversé A1 Observer (Zeiss). Le rayon moyen des gouttes est mesuré sur une centaine de gouttes prises sur 4 images différentes au grossissement $\times 5$.

Nous observons sur ces images que les gouttes sont densément couvertes de particules, presque en empilement hexagonal compact (2D). La distance moyenne a entre deux particules donne alors accès à une mesure de la fraction surfacique C avec la relation :

$$C = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{2r_s}{2r_s + a} \right)^2 \quad (2.2)$$

Les images permettent d'estimer la fraction surfacique moyenne de silice $C = 0.86 \pm 0.04$ comme le montre l'insert en Figure 2.5.c en mesurant la distance entre les centres de 6 particules, et en répétant la mesure sur 10 images.

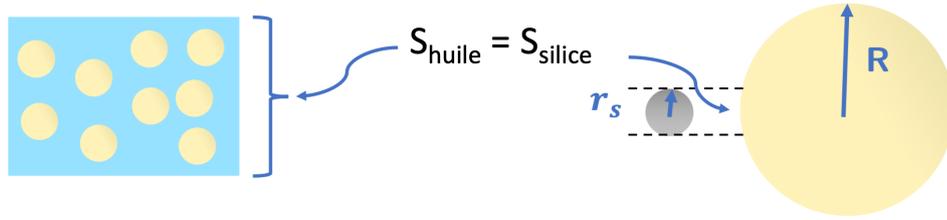


Fig. 2.6 Schéma de principe pour la coalescence limitée.

Nous cherchons à vérifier que nous sommes bien en régime de coalescence limitée, c'est-à-dire que l'aire totale des gouttes est fixée par la quantité de billes disponible comme schématisé en Figure 2.6 [148] :

$$\frac{V_o}{4\pi R^3/3} 4\pi R^2 = \pi C r_s^2 N_s \quad (2.3)$$

où V_o désigne le volume total d'huile, R le rayon des gouttes d'huile, C la fraction surfacique en particules de rayon r_s , et N_s le nombre de particules introduites. Le volume d'huile peut se réécrire $V_o = M_o/\rho_o$ avec M_o et $\rho_o = 780 \text{ kg.m}^{-3}$ la masse et la masse volumique d'huile respectivement. Quant au nombre de particules introduites N_s , il est fixé par le rapport entre le volume total de particules (en supposant qu'elles soient denses) et le volume d'une particule :

$$N_s = \frac{M_s/\rho_s}{\frac{4}{3}\pi r_s^3} \quad (2.4)$$

où $\rho_s = 2000 \text{ kg.m}^{-3}$ et M_s désignent respectivement la masse volumique de la silice et la masse de silice introduite.

L'équation 2.3 peut se réécrire plus simplement :

$$R = 4Cr_s \frac{\rho_s M_o}{\rho_o M_s} \quad (2.5)$$

ce qui donne accès à une prédiction du rayon R des gouttes en régime de coalescence limitée.

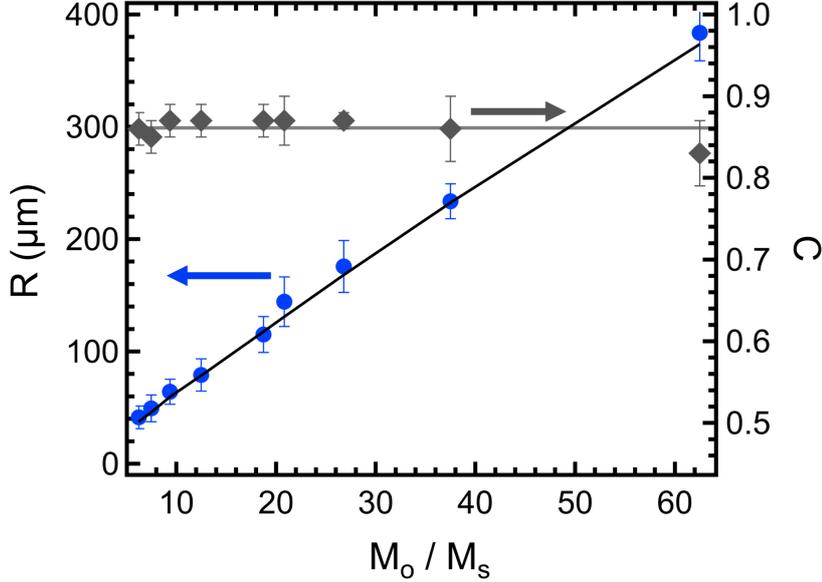


Fig. 2.7 Rayon R des gouttes (points bleus) et fraction surfacique C occupée par les billes de silice à l'interface (points gris) en fonction du rapport des masses d'huile M_o et de silice M_s introduites dans le mélange.

La courbe Figure 2.7 présente le rayon moyen des gouttes obtenues et la fraction surfacique occupée par les billes de silice en fonction du rapport entre la masse d'huile et la masse de silice introduites (ronds bleus) pour des émulsions de Pickering réalisées à partir de particules de silice de 750 nm de rayon :

- La fraction surfacique C ne dépend pas de la quantité de silice introduite et présente une valeur constante $C = 0.86 \pm 0.04$ mesurée avec l'équation (2.2) (ligne horizontale grise sur la Figure 2.7),
- Le rayon R des gouttes augmente linéairement avec le rapport M_o/M_s et est en excellent accord avec l'équation (2.5) (courbe noir sur la Figure 2.7).

Pour les particules de $r_s(\mu\text{m}) = 1.5, 2.5$ et 5 , les fractions surfaciques sont respectivement mesurées à $C = 0.87 \pm 0.04$, $C = 0.88 \pm 0.04$ et $C = 0.89 \pm 0.04$ avec l'équation (2.2).

Pour les plus petites tailles de billes (rayons de 125 nm et 375 nm), les mesures optiques de fraction surfacique C ne peuvent être réalisées (voir Figure 2.7.a. et b. où les billes sont invisibles). Néanmoins, ces échantillons ne présentent pas non plus de couche d'huile ayant crémée, ni de silice sédimentée. Nous faisons donc l'hypothèse raisonnable que l'émulsification a également suivi un processus de coalescence limitée pour ces billes

2.2. ÉMULSIONS DE PICKERING MODÈLES

[148]. Dès lors, la mesure du rayon permet d'obtenir une mesure de la fraction surfacique occupée par les billes en réécrivant l'équation (2.5) :

$$C = \frac{R \rho_o M_s}{4r_s \rho_s M_o} \quad (2.6)$$

Pour les particules de $r_s = 375$ nm, nous vérifions que le rayon moyen des gouttes obtenues est comparable aux autres tailles de billes pour une même masse de silice introduite. L'équation (2.6) nous permet alors de mesurer $C = 0.84 \pm 0.1$. La compacité est comparable à celle de nos autres échantillons, mais cette mesure est moins précise que lorsque nous avons accès directement à la distance entre les particules.

En revanche, pour les particules de $r_s = 125$ nm, nous mesurons un rayon moyen des gouttes plus petits que pour les autres tailles de particules pour une même masse de silice. Par exemple, nous obtenons des gouttes de $115 \pm 15 \mu m$ là où nous attendions $135 \pm 15 \mu m$. Avec l'équation (2.6), nous en déduisons une fraction surfacique $C = 0.72 \pm 0.1$. Celle-ci est plus faible que pour les autres tailles de particules. Le paramètre qui contrôle la fraction surfacique est la distance a entre les particules (voir équation (2.2)). Or, celle-ci est fixée par les interactions répulsives entre particules dont la portée correspond à la longueur de Debye qui s'écrit comme suit dans le cas présent :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2e^2 N_A [NaCl] \cdot 10^3}} \quad (2.7)$$

où $[NaCl]$ est ici exprimée en mol/L, N_A est le nombre d'Avogadro, $T = 298$ K la température, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, ε_0 la permittivité du vide, et ε_r celle du milieu (ici l'eau). Pour $[NaCl] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\kappa^{-1} = 31$ nm. En injectant $a = \kappa^{-1} = 31$ nm dans l'équation (2.2), nous obtenons alors $C = 0.72$.

Pour obtenir la même fraction surfacique que pour les autres tailles de billes, nous augmentons la concentration en NaCl à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ afin de diminuer la longueur de Debye et d'obtenir $a \approx 10$ nm. Nous réalisons de nouveaux échantillons en variant la quantité de silice avec des billes de $r_s = 125$ nm et obtenons cette fois les rayons moyens de gouttes attendus. Nous mesurons la nouvelle fraction surfacique $C = 0.84 \pm 0.1$. Etant donné que nous diluons ensuite les émulsions de Pickering 5000 fois dans une solution NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration finale en NaCl est la même que pour les gouttes de Pickering réalisées avec les autres tailles de particules, c'est-à-dire $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Stabilité de l'émulsion et angle de contact triphasique

Durant le protocole d'émulsification, nous ajoutons du tensioactif dans la phase aqueuse. En conséquence, il reste du tensioactif dans la phase externe de l'émulsion (en faible quantité). L'influence de la présence de tensioactif dans la phase continue sur la stabilité des émulsions de Pickering a été largement étudiée mais reste peu claire dans la littérature

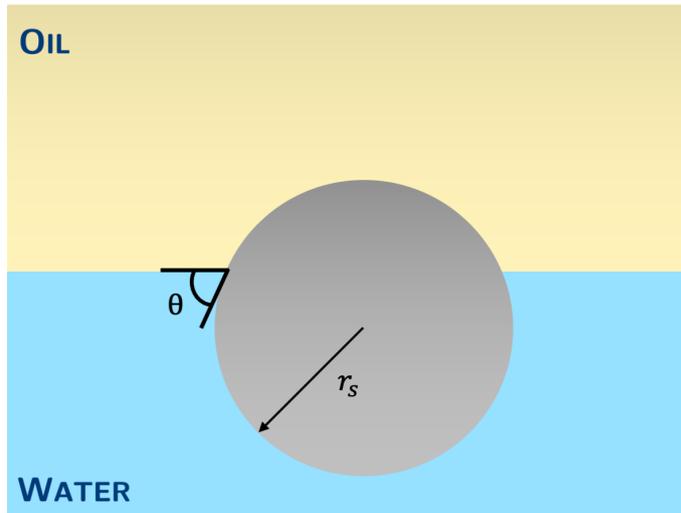


Fig. 2.8 Schéma d'une particule adsorbée à l'interface eau-huile. θ : angle de contact triphasique pris dans l'eau.

[150, 151, 154]. Néanmoins, nous pouvons quantifier son influence sur l'angle de contact triphasique eau-silice-huile, paramètre également responsable de la stabilité ou non de l'émulsion. Par convention, il sera sous entendu dans la suite qu'il s'agit de l'angle de contact mesuré dans l'eau (voir schéma 2.8).

L'angle de contact triphasique θ est relié à l'énergie de désorption des particules par la relation [144] :

$$\Delta G = \pi r_s^2 \gamma_{o/w} (1 - |\cos\theta|)^2 \quad (2.8)$$

Un angle faible donne donc une énergie de désorption faible. Pour des particules de $r_s = 125$ nm par exemple, l'énergie d'agitation thermique vaut $\sim 4.10^{-21} J$, et est comparable à l'énergie de désorption pour un angle de $\theta \approx 5^\circ$ environ. Cela signifie que pour des angles de l'ordre de 5° ou 175° les particules peuvent quitter l'interface sous l'effet de l'agitation thermique. Néanmoins, plus le rayon de la particule est grand, et plus l'angle limite d'adsorption irréversible est faible. En conséquence, pour l'ensemble de nos systèmes ($r_s \geq 125$ nm), l'angle limite d'irréversibilité est $\leq 5^\circ$.

Par ailleurs, nous avons montré précédemment que la concentration en tensioactif contrôle le potentiel de surface des particules, et par conséquent leur affinité pour l'eau ou pour l'huile, en d'autres termes, leur mouillabilité. Dès lors, la concentration de tensioactif pilote l'angle de contact triphasique θ [154, 155]. Cela revient également à contrôler la position des particules dans la direction orthogonale à l'interface.

Pour réaliser des mesures d'angles de contact sur les particules à l'interface eau-huile, nous avons utilisé la méthode proposée par V. N. Paunov [152, 153] schématisée Figure 2.9.a., méthode B. L'idée est de piéger les billes dans le PDMS que nous réticulons ensuite pour obtenir le négatif de l'interface dans l'eau et mesurer l'angle dans l'eau. Ce travail a fait l'objet du stage d'Adrien Ceripa. Le protocole est le suivant. Nous avons dissout 1 wt%

2.2. ÉMULSIONS DE PICKERING MODÈLES

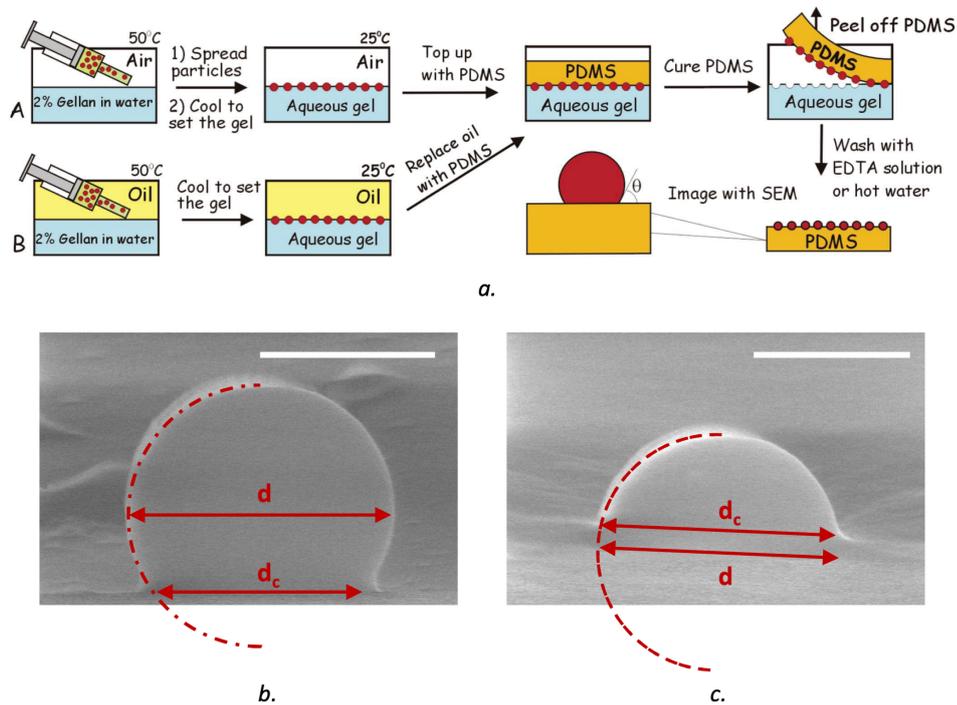


Fig. 2.9 *a.* Schéma de principe pour la méthode de mesure de l'angle de contact triphasique des billes de silice à l'interface eau-huile. Schéma tiré de l'article de V. Paunov [152]. *b.* Image réalisée au MEB d'une bille de silice de 750 nm de rayon piégée dans le PDMS avec la technique décrite en *a.*, sans tensioactif en solution initialement : $\theta = 45^\circ$ (barre d'échelle : 1 μm). *c.* Même principe que l'image en *b.* avec une concentration de 1 CMC en CTAB : $\theta = 120^\circ$.

d'agarose (Sigma Aldrich) dans la solution aqueuse à la concentration en CTAB désirée à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en NaCl afin de gélifier à froid la phase aqueuse. La solution est portée à 80°C et agitée avec un barreau magnétique jusqu'à dissolution complète de l'agarose. La température est maintenue. L'huile est versée délicatement dessus de manière à ne pas mélanger les deux phases. Les particules sont dispersées à 0.1 wt% dans du propan-2-ol. Puis à l'aide d'une seringue, la dispersion de particules est déposée à l'interface eau-huile. Le propan-2-ol est très volatile et permet d'acheminer les particules à l'interface sans rester dans le système puisqu'il s'évapore. Le système est ensuite refroidi à l'ambiante jusqu'à ce que la solution d'agarose gélifie. Nous retirons alors l'huile en rinçant à l'éthanol puis à l'eau déionisée. Nous coulons ensuite un mélange liquide de PDMS fonctionnalisé et de réticulant sur la phase gélifiée. Nous laissons le PDMS réticuler durant 72 heures de manière à ce qu'il soit bien ferme et piège les particules. Nous chauffons alors le système à 60°C afin de ramollir la phase gélifiée et de pouvoir peler le PDMS ayant piégé les particules. Nous rinçons abondamment la surface du PDMS où les particules sont piégées à l'eau bouillante afin d'évacuer l'agarose résiduel qui pourrait fausser les mesures d'angles.

La surface est ensuite observée au MEB (en atmosphère humide et en vide faible avec une pression d'eau ajustée suivant la mesure). Des images typiques que nous réalisons sont

CHAPITRE 2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET MONTAGE

présentées en Figure 2.9.b. et c. La particule est repérée avec un cercle de diamètre d . Nous repérons également d_c , le diamètre du cercle correspond à l'intersection de la particule et du plan de l'interface. La mesure de l'angle de contact est alors donnée par la relation suivante :

$$\cos(\theta) = \frac{d_c}{d} \quad (2.9)$$

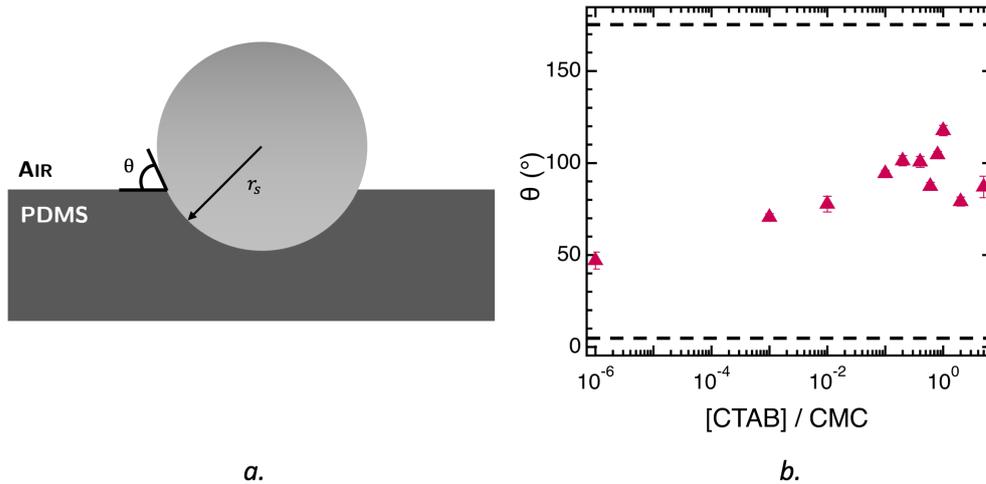


Fig. 2.10 **a.** Schéma de principe de la mesure de l'angle θ qui correspond à l'angle mesuré dans l'eau. **b.** Angle de contact triphasique eau-silice-dodécane mesuré dans l'eau en fonction de la concentration en CTAB rapportée à la CMC, en utilisant la technique de Paunov ([152]) décrite Fig.2.9a. sur des particules de $r_s = 750$ nm.

La Figure 2.10.a. présente les mesures d'angle de contact en fonction de la concentration en CTAB relative à la CMC. A 10^{-6} CMC, l'angle de contact est de 45° . Ce dernier augmente avec la concentration en tensioactif jusqu'à une valeur de 120° à la CMC puis diminue au-delà de la CMC pour atteindre une valeur autour de 80° . Notre système devrait donc être irréversible peu importe la concentration en tensioactif dans le système puisque les valeurs d'angles atteintes sont bien supérieures à la valeur critique de 5° ou inférieures à 175° .

Néanmoins, mettons en évidence expérimentalement que cela n'est pas le cas. Nous prenons une émulsion de Pickering déjà formée réalisée avec des particules de 750 nm. Nous ajoutons du CTAB après formation des gouttes. Nous observons la séparation de phase complète avec éjection des particules pour des concentrations supérieures à 10^{-1} CMC, et partielle à partir de 10^{-2} CMC (avec expulsion de particules visible pour des billes de $5\mu\text{m}$ de rayon). Or, entre 10^{-6} CMC et 10^{-1} CMC, l'angle passe de 45° à 90° : les particules "rentrent" dans la goutte d'huile, alors qu'après émulsification la fraction de surface occupée par les particules sur la goutte est presque maximale. En conséquence, l'augmentation de l'angle s'accompagne nécessairement de la contraction de la surface disponible pour les particules et ainsi de leur expulsion, menant à la déstabilisation de

2.3. GÉNÉRATION DE GOUTTES CHARGÉES DE TENSIOACTIFS

Émulsions de Pickering				
R (μm)	r_s (μm)	$[\text{NaCl}]$ (mol.L^{-1})	C	θ ($^\circ$)
125 ± 25	0.125	10^{-4}	$C = 0.84 \pm 0.1$	45 ± 6
	0.375	10^{-4}	$C = 0.84 \pm 0.1$	
	0.750	10^{-4}	$C = 0.86 \pm 0.1$	
	1.5	10^{-4}	$C = 0.87 \pm 0.04$	
	2.5	10^{-4}	$C = 0.88 \pm 0.04$	
	5	10^{-4}	$C = 0.89 \pm 0.04$	

Fig. 2.11 Paramètres clés des gouttes Pickering utilisées dans le montage de la contraction. Mesures d'angle θ réalisées avec la technique de Paunov [152] à 10^{-6}CMC en CTAB.

l'émulsion. L'angle de contact des particules ne peut donc que très faiblement être modifié après émulsification car cela provoque la déstabilisation de l'émulsion pour des raisons géométriques.

La concentration en CTAB est maintenue à 10^{-6}CMC dans tous nos échantillons d'émulsions de Pickering, l'angle de contact triphasique étant alors constant à 45° .

Dans la suite de notre étude, nous utilisons les gouttes Pickering d'un rayon de $125 \pm 25 \mu\text{m}$ pour toutes les tailles de particules. Nous disposons ainsi de gouttes Pickering de rayon R et de fraction surfacique en silice constants et dont nous pouvons faire varier le rayon r_s des particules adsorbées sur une gamme s'étalant de 125 nm à $5 \mu\text{m}$. Les données relatives aux gouttes Pickering qui seront utilisées dans le montage de la contraction sont résumées dans le tableau Figure 2.11.

2.3 Génération de gouttes chargées de tensioactifs

Le régime de coalescence limitée permet d'obtenir des émulsions de Pickering monodisperses à partir d'une méthode d'agitation. En revanche, il est très compliqué d'obtenir ainsi des gouttes monodisperses d'huile stabilisées avec des tensioactifs. C'est pourquoi nous utilisons une cellule de co-écoulement pour générer les gouttes d'huile stabilisées par des tensioactifs.

2.3.1 Principe du co-écoulement

Le co-écoulement est une technique microfluidique pour la génération de gouttes de taille contrôlée (Figure 2.12). Le principe est le suivant [157] : la phase externe et la phase interne de l'émulsion sont injectées de manière concentrique dans un tube. La différence de débit entre les deux phases permet le pincement du jet de la phase interne qui se fractionne alors en gouttes (instabilité de Rayleigh-Plateau [159]). Le tensioactif situé dans la phase externe s'adsorbe alors sur les gouttes d'huile pour les stabiliser et empêcher leur coalescence. Nous détaillons ci-dessous la fabrication d'une cellule de co-écoulement

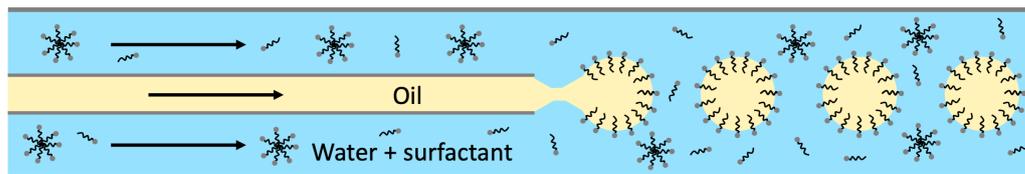


Fig. 2.12 Schéma de principe du co-écoulement. La phase interne en jaune correspond à l'huile, et la phase externe (en bleu) est la phase aqueuse à une concentration en tensioactif supérieure à la CMC pour assurer une saturation de l'interface et la non coalescence des gouttes après génération. Les deux phases s'écoulent dans le même sens, ici vers la droite comme indiqué par les flèches noires.

que nous utilisons dans notre montage expérimental.

2.3.2 Microfabrication d'une cellule de co-écoulement

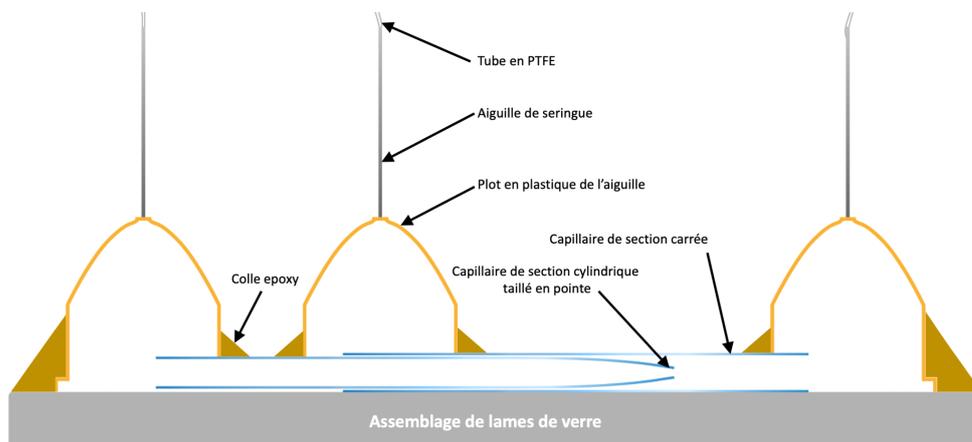


Fig. 2.13 Schéma de la cellule de co-écoulement réalisée en microfabrication.

La Figure 2.13 représente la cellule de co-écoulement que nous avons fabriquée avec le protocole suivant proposé par l'équipe de Teresa Lopez-Leon au laboratoire *Gulliver*. Nous avons dans un premier temps réalisé le support du montage, constitué de 3 lames de verre (80x60 mm) assemblées à l'aide de colle epoxy (voir schéma Figure 2.13). Nous avons utilisé un capillaire en verre borosilicate de section cylindrique interne de 0.58 mm et externe de 1 mm, d'une longueur de 15.24 cm acheté chez *World Precision Instrument*. Nous l'avons étiré jusqu'à rupture grâce à une étireuse laser *Sutter Instrument P-2000* du laboratoire *Gulliver*. A l'aide d'une microforge *Zeiss MF900*, nous avons ensuite taillé la pointe au diamètre souhaité de 30 μm : un diamètre plus faible est propice au bouchage du canal par une petite poussière, et un diamètre plus élevé ne permet pas de générer des gouttes à la taille désirée. Nous rinçons ensuite abondamment le capillaire à l'eau

2.4. MONTAGE DE LA CONTRACTION

déionisée, puis nous le séchons avec un flux d'azote. Ce capillaire est ensuite inséré dans un capillaire de section carrée (*Composite Metal Services Ltd*) de 100 mm de longueur et de section interne de 1.02 mm (afin de faciliter l'insertion) également rincé et séché avant utilisation. Puis nous rinçons et séchons le support en verre réalisé précédemment et nous déposons délicatement (les capillaires ne sont pas encore fixés entre eux) l'assemblage des deux capillaires sur le support. Nous prenons ensuite trois aiguilles de seringues de 40 mm de longueur et d'un diamètre de 0.9 mm, et nous faisons des ouvertures à leurs extrémités en plastique au scalpel permettant d'y insérer les capillaires. Nous les rinçons et séchons également, puis nous collons l'ensemble sur le support en verre avec de la colle epoxy comme schématisé en Figure 2.13. Nous laissons sécher 24 heures l'ensemble afin de s'assurer que la colle a bien durci.

Enfin, nous emmanchons des tubes en PTFE de diamètre interne 0.8 mm sur les aiguilles de seringues. Le tube de gauche permet l'injection dans le capillaire taillé de section cylindrique. Il constitue donc l'entrée de l'huile dans la cellule et est relié directement au réservoir de dodécane. Celui du milieu permet l'injection dans le capillaire carré. Il sert ainsi à amener la solution de tensioactifs, et est directement relié au réservoir de solution de tensioactif. Enfin, le tube de droite constitue la sortie de la cellule et permet de collecter les gouttes qui sont ensuite injectées dans le montage de la contraction.

2.3.3 Protocole

L'utilisation de la cellule de co-écoulement pour la génération des gouttes est très simple. Les deux réservoirs (huile et solution de CTAB) sont reliés à des voies 0 – 1 bar d'un contrôleur de pression OB1 MK3+ (acheté chez *Elveflow*). Chaque réservoir est équipé d'une vanne permettant de l'isoler du circuit. Nous poussons alternativement (en fermant la vanne du réservoir non utilisé) l'huile et l'eau dans le montage afin de purger tout l'air. Nous fermons ensuite la vanne d'huile et laissons couler la solution de tensioactif à faible pression (50 mbar) durant 30 min afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et que la phase externe présente la concentration désirée en tensioactif.

Nous avons optimisé les paramètres pour générer des gouttes de $125 \pm 5 \mu\text{m}$ de rayon de façon à ce que nos gouttes soient environ cinq fois plus grandes que la contraction que nous utilisons (qui présente un rayon au centre de $25 \mu\text{m}$). Les pressions imposées sont alors de 80 mbar pour l'huile, et 220 mbar pour la phase externe. Le tableau en Figure 2.14 présente les différentes émulsions stabilisées par des tensioactifs qui sont utilisées dans cette thèse.

CHAPITRE 2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET MONTAGE

Émulsions stabilisées par des tensioactifs				
R (μm)	[Tensioactif]	[NaCl] (mol.L^{-1})	Γ_{cmc} ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	γ_{cmc} (mN.m^{-1})
CTAB				
125 ± 5	CMC	10^{-4}	2.4	5.7
125 ± 5	5CMC	10^{-4}	2.4	5.7
125 ± 5	5CMC	10^{-1}	2.4	5.7
125 ± 5	10CMC	10^{-4}	2.4	5.7
Brij58				
125 ± 5	10CMC	10^{-4}	2.7	7
125 ± 5	100CMC	10^{-4}	2.7	7

Fig. 2.14 Paramètres clés relatifs aux émulsions stabilisées par des tensioactifs qui sont générées par co-écoulement et utilisées dans le montage de la contraction.

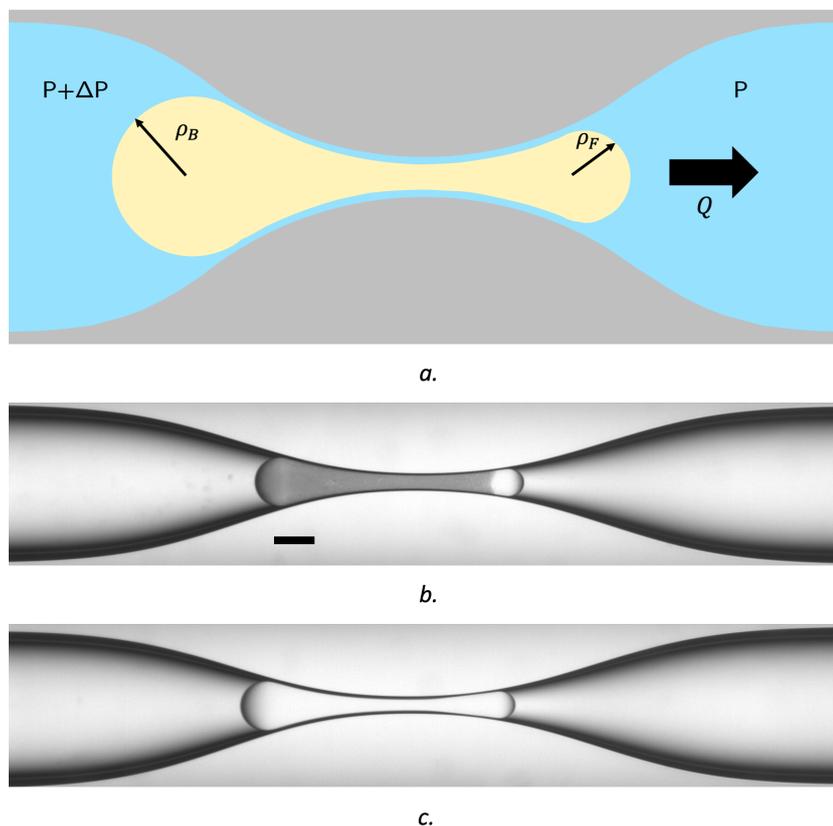


Fig. 2.15 Contraction microfluidique. **a.** Schéma de principe d'une goutte dans une contraction avec les paramètres clés. **b.** Image d'une goutte de Pickering de $135 \mu\text{m}$ de rayon couverte de particules de 750 nm de rayon dans la contraction (la barre d'échelle noire sur l'image correspond à $100 \mu\text{m}$). **c.** Image d'une goutte de $137 \mu\text{m}$ de rayon couverte de CTAB (concentration en volume de 5 CMC).

2.4 Montage de la contraction

2.4.1 Principe

L'objectif du montage expérimental est d'étudier le comportement de gouttes couvertes (de tensioactifs ou de particules) dans une contraction, et notamment le bouchage de la contraction par la goutte. Le bouchage est défini par un seuil en pression : le gradient de pression imposé est alors équilibré par les pressions de Laplace dans la goutte. Pour étudier le bouchage, nous imposons donc la pression dans le montage.

Par ailleurs, lorsque la goutte passe dans la contraction, elle se déforme (Figure 2.15. *b.* et *c.*). C'est le suivi de cette déformation qui permet de caractériser l'écoulement de la goutte grâce à la mesure des rayons de courbure avant ρ_F et arrière ρ_B de la goutte (Figure 2.15. *a.*) et de son débit Q .

2.4.2 Circuit microfluidique contrôlé en pression

Nous détaillons dans cette section comment nous avons choisi et fixé les caractéristiques du montage microfluidique à partir de la physico-chimie de notre système. pour étudier l'écoulement dans la contraction de gouttes Pickering présentant des particules de différents rayons.

En microfluidique, des puces en PDMS sont couramment utilisées. Elles sont peu onéreuses, et il est facile de fabriquer le circuit de son choix. Seulement, leur procédé de fabrication impose une section rectangulaire : la présence de coins n'est pas souhaitable pour l'étude du bouchage d'un pore. Nous avons donc choisi un capillaire cylindrique. avec une contraction fabriquée par *Hilgenberg GmbH*. Nous l'avons par ailleurs pris en verre borosilicate afin d'avoir toujours la même physico-chimie pour l'interface eau/solide (entre l'eau ou l'huile et la paroi du canal, et entre l'eau ou l'huile et les particules solides).

Par ailleurs, nous avons minutieusement choisi les caractéristiques géométriques de la contraction et de l'ensemble du montage. Un schéma général du montage expérimental est proposé Figure 2.16. Le canal loin de la contraction présente un rayon de $300 \mu\text{m}$ plus grand que le rayon maximum de nos gouttes ($150 \mu\text{m}$). Les connexions microfluidiques en PEEK présentent un rayon interne de $250 \mu\text{m}$, et les tubes en PTFE un rayon de $400 \mu\text{m}$. Cela permet de s'assurer que la goutte ne se coince pas ni ne se déforme lors de son acheminement dans la contraction. Cela permet aussi de s'assurer qu'aucune autre goutte ne se coince durant l'étude et fausse alors notre mesure de pression. Nous avons pris $25 \mu\text{m}$ comme rayon pour la contraction pour que le bouchage par les gouttes (les gouttes ont un rayon 5 fois plus grand) soit possible mais pas le bouchage par les particules de silice, sauf les plus grandes de $r_s = 5 \mu\text{m}$: celles-ci présentent un rapport $r_{cap}/r_s < 7$, et doivent nous permettre d'étudier le bouchage de la goutte dans une situation où le bouchage par les particules est possible. Enfin, nous avons choisi le rapport d'aspect de la contraction de telle sorte que la goutte soit très déformée et que nous puissions observer les dynamiques

CHAPITRE 2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET MONTAGE

interfaciales en régime de lubrification. Pour la partie du canal présentant un rayon plus petit que celui de la goutte (partie amincie), nous avons choisi une longueur d'environ 1.5 mm, soit 5 fois plus grande que le rayon maximal des gouttes.

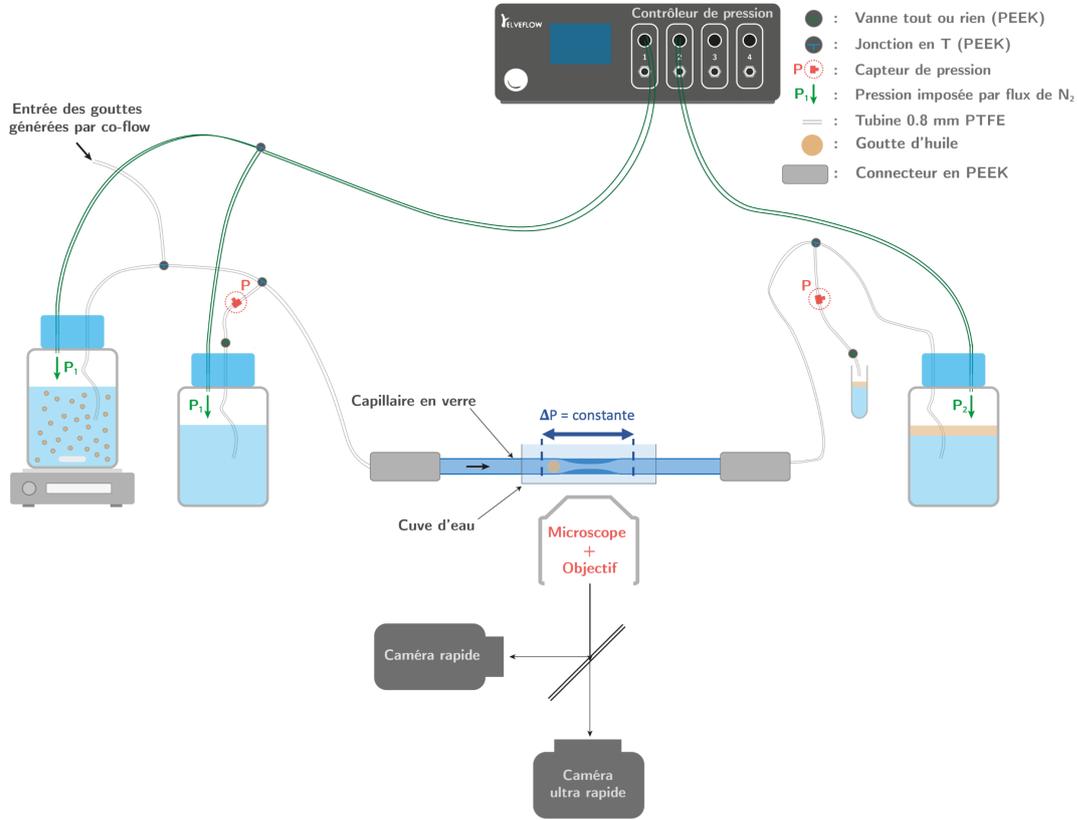


Fig. 2.16 Schéma général du montage de la contraction.

Afin d'imposer des différences de pression constantes entre les deux extrémités du capillaire, il est connecté à un contrôleur de pression (OB1 MK3+ fourni par *Elveflow*) avec deux voies 0 – 200 mbar dédiées au contrôle de la pression dans le circuit microfluidique. Deux capteurs de pression bas volume (0 – 70 mbar) placés avant et après la contraction sont connectés au contrôleur de pression, permettant de réguler les pressions en amont et en aval de la contraction. Toutes les jonctions, unions et vannes sont en PEEK de 0.5 mm de diamètre intérieur, et nous utilisons des tubes PTFE de 0.8 mm de diamètre intérieur. La différence de pression ΔP qui est lue et contrôlée avec les capteurs correspond à celle imposée à travers la contraction. En effet, la relation entre la différence de pression ΔP et le débit Q en l'absence de goutte est :

$$\Delta P = \Psi Q \quad (2.10)$$

où Ψ est la résistante hydrodynamique et constitue une constante du système. Nous imposons et mesurons ΔP . Dans la suite, nous détaillons le calcul et la mesure de Ψ , puis la mesure de Q en présence d'une goutte.

a) Résistance hydrodynamique

Pour des canaux de section constante, la résistance hydrodynamique s'écrit [17] :

$$\Psi = \frac{8\eta_e l}{\pi r_{cap}^4} \quad (2.11)$$

où η_e est la viscosité de la phase externe, r_{cap} le rayon du canal et l la longueur du canal considéré. La résistance hydrodynamique varie $\propto r_{cap}^{-4}$. Ainsi, celle de la partie contractée est très grande devant celle du reste du montage que nous négligerons donc dans la suite. La résistance hydrodynamique étant donc localisée uniquement au niveau de la contraction, peu importe à quelle distance de la contraction les pressions sont mesurées en amont et en aval : la mesure de la différence de pression est indépendante de la position de mesure. La gamme de pressions imposées s'étend de 500 Pa à 5000 Pa.

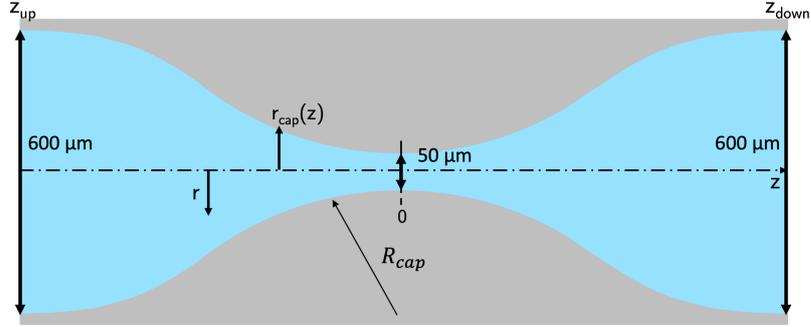


Fig. 2.17 Schéma de la contraction. Définition des notations.

Pour une contraction, l'expression de la résistance hydrodynamique est plus complexe, qui plus est en présence d'une goutte. Un schéma de principe est proposé Figure 2.17.

Nous notons Oz l'axe du capillaire. Son origine est au centre de l'étranglement et, dans la suite, nous utilisons les coordonnées cylindriques (r,z) . On note $r_{cap}(z)$ le rayon local du capillaire ; loin de la contraction, $r_{cap}(z) = 600 \mu m$ et au centre $r_{cap}(0) = 25 \mu m$, le rayon de courbure de la contraction étant $R_{cap} = 2 \text{ mm}$. Nous définissons la partie amincie du canal comme la portion de capillaire comprise entre les positions z_{up} et z_{down} qui sont choisies respectivement comme les positions amont et aval le long de l'axe z les plus proches de la contraction et auxquelles $r_{cap} = 600 \mu m$. Nous faisons l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille dans cette section et la courbure des parois est négligée ($R_{cap} \gg r_{cap}(\infty)$). La résistance hydrodynamique est obtenue en étendant la relation bien connue entre débit et gradient de pression dans un canal de section circulaire [17] à un canal de rayon variable :

$$\Psi = \frac{4\eta_e}{\pi} \int_{z_{up}}^{z_{down}} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz \quad (2.12)$$

où η_e est la viscosité de la phase externe. La détection du profil du capillaire sur une image obtenue au microscope optique permet de calculer la résistance et d'obtenir la

valeur $\Psi = 1.41 \pm 0.1 \cdot 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$.

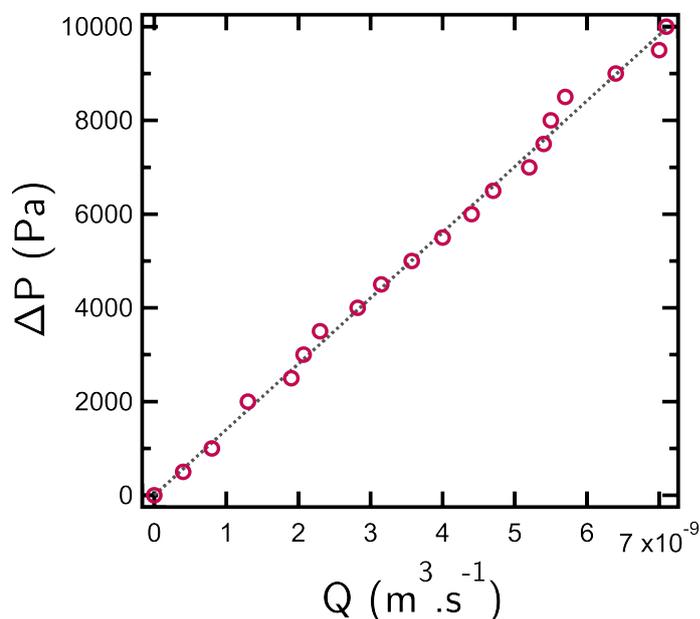


Fig. 2.18 *Pression imposée en fonction du débit mesuré par pesée pour obtenir la mesure de la résistance hydrodynamique.*

Nous mesurons par ailleurs la résistance hydrodynamique grâce au montage. Une série de mesures de débit par pesée (pression imposée durant 30 min puis pesée de la sortie) a été réalisée à différentes pressions (courbe Figure 2.18). Une régression linéaire (ligne pointillée sur la Figure 2.18) sur ces valeurs permet d’obtenir la mesure $\Psi = 1.4 \pm 0.05 \cdot 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. L’excellent accord entre le calcul et la mesure confirme les hypothèses réalisées, notamment que la résistance est localisée uniquement dans la partie amincie du canal. Nous verrons que c’est un point essentiel permettant de calculer la résistance hydrodynamique en présence d’une goutte dans la contraction.

b) **Mesure du débit par analyse d’images**

Nous détaillons ci-dessous la méthode que nous avons mise au point pour mesurer le débit d’une goutte dans la contraction. Nous négligeons l’éventuel écoulement d’eau entre la goutte et la paroi du canal (nous justifierons cette hypothèse dans le chapitre 3). Le débit total correspond donc au débit Q de la goutte. Ce dernier est mesuré par analyse d’images. Mesurer ce débit revient à mesurer le volume V de la goutte qui s’est déplacé durant Δt entre deux images : $Q = V/\Delta t$. Dans les conditions expérimentales, l’avant de la goutte peut être approximée par une calotte sphérique dont le rayon est donné par le profil du canal (cela sera justifié au chapitre suivant) comme schématisé en Figure 2.19.a. Nous détectons la position extrême avant de la goutte sur chaque image de la séquence acquise. Nous détectons également le profil du capillaire. Nous pouvons alors déduire le rayon de la calotte sphérique avant sur chaque image. Dans ce qui suit, nous nous référons

2.4. MONTAGE DE LA CONTRACTION

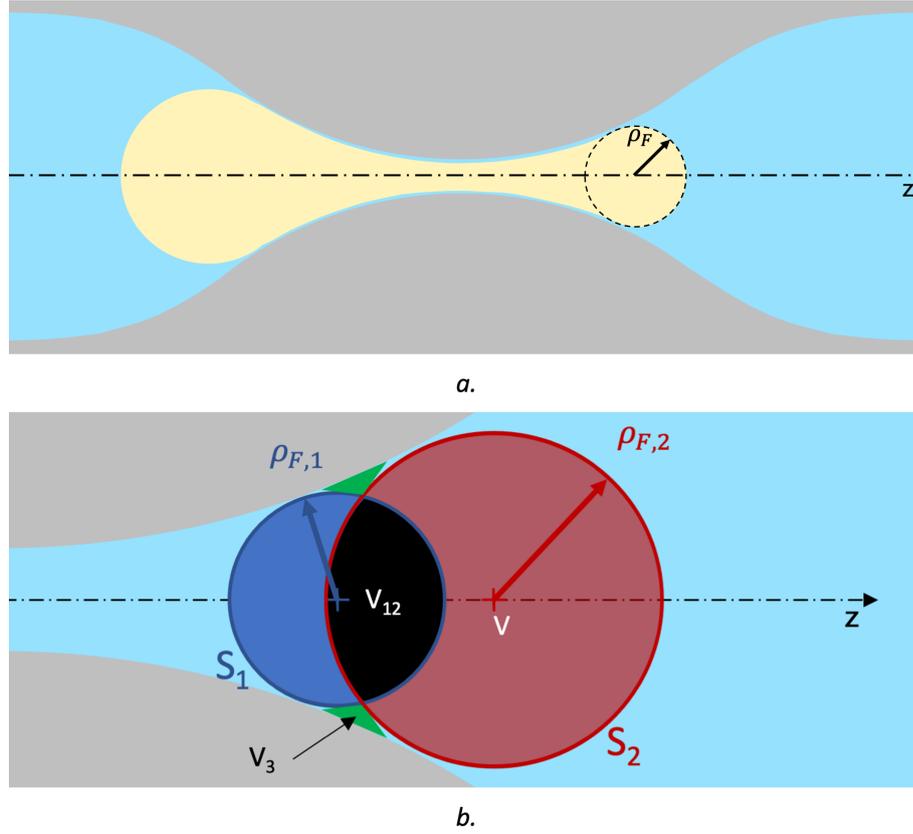


Fig. 2.19 **a.** Schéma d'une goutte dans la contraction où l'avant est approximé par une sphère. **b.** Schéma de principe pour la mesure du débit avec l'intersection des sphères S_1 et S_2 .

au schéma Figure 2.19.*b.* pour les notations. Entre deux images 1 et 2, il suffit de mesurer la position et le diamètre des deux sphères S_1 et S_2 pour en déduire le volume V de goutte qui a avancé :

$$V = \frac{4}{3}\pi\rho_{F,2}^3 - V_{12} \quad (2.13)$$

où V_{12} correspond au volume de l'intersection des deux sphères (dont nous ne détaillons pas l'expression ici). Nous nous plaçons toujours dans des conditions expérimentales où $V_3 \ll V$ de sorte que nous ne négligeons le volume du coin entre les deux sphères. Cela implique d'obtenir une séquence d'images où le déplacement entre deux images est faible. C'est pourquoi nous travaillons avec une caméra ultra-rapide. La fréquence d'acquisition est ajustée suivant la pression imposée qui régule la vitesse d'écoulement de la goutte.

La Figure 2.20 montre un exemple de variation temporelle du débit pour une goutte de tensioactif obtenue par notre méthode. La description et l'interprétation de la morphologie de cette courbe se fera dans les prochains chapitres. Cette courbe montre néanmoins qu'au cours du passage d'une goutte dans la contraction, le débit peut chuter d'un ordre de grandeur. De manière général, les valeurs de débit explorées s'étendent de $1.10^{-12} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à $5.10^{-9} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.

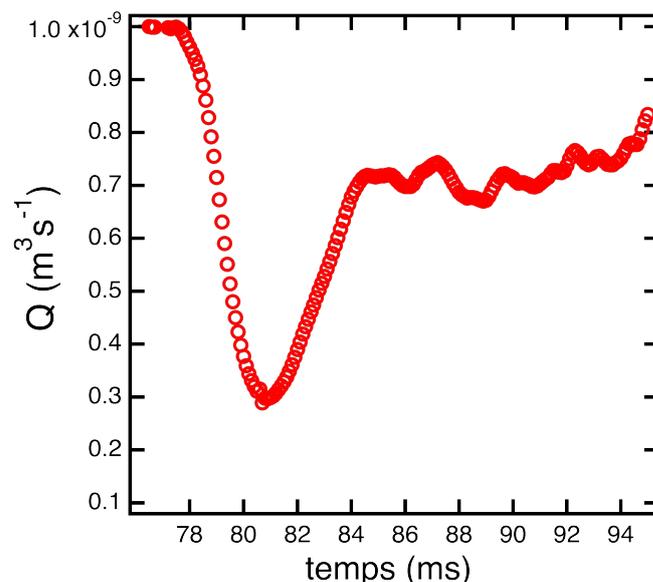


Fig. 2.20 Mesure du débit en fonction du temps pour une goutte de $R = 125 \mu\text{m}$ couverte de CTAB à 5CMC passant dans la contraction. $\Delta P = 1202 \text{ Pa}$.

2.4.3 Protocole

a) Acheminement des gouttes

Cette étape diffère selon la nature des gouttes.

Gouttes couvertes de tensioactifs Ces gouttes sont générées grâce à la cellule de co-écoulement présentée précédemment. La sortie de cette cellule est connectée à l'entrée de la contraction grâce à une vanne trois voies. Les gouttes sont acheminées depuis la cellule de co-écoulement jusque après la vanne trois voies. Celle-ci est alors basculée de sorte que le circuit de la contraction soit isolé de la cellule co-écoulement comme c'est le cas sur le schéma Figure 2.16. Pour ces gouttes, le réservoir de gauche sur le schéma contient une solution de tensioactif à la concentration souhaitée.

Gouttes de Pickering L'échantillon issu de la formulation de l'émulsion et dilué 5000 fois est introduit dans le réservoir avec un barreau aimanté. Le réservoir est placé sous agitation magnétique de manière à ce que les gouttes de Pickering ne crèment pas et puissent être poussées dans le tube en PTFE. La pression est alors imposée et la goutte est acheminée vers la contraction.

b) Acquisition

La déformation de la goutte dans la contraction est enregistrée à l'aide d'un microscope optique (*A1 Observer, Zeiss*) équipé d'un objectif $\times 5$ et d'une caméra ultra-rapide (Photron) à 10 000 fps, et jusqu'à 18 000 fps pour les gouttes les plus rapides. Néanmoins,

2.4. MONTAGE DE LA CONTRACTION

l'enregistrement réalisé à la caméra rapide ne peut être synchronisé à l'acquisition de pression. Une caméra supplémentaire (*Alliance Vision*) est donc connectée au microscope. Elle est synchronisée avec l'acquisition de pression et permet de réaliser une acquisition à 500 fps. L'analyse d'images permet de détecter la position de la goutte sur les images, et ainsi de resynchroniser les deux séquences d'images. Cela permet donc de synchroniser la séquence d'images réalisée à la caméra ultra-rapide avec l'enregistrement de la pression.

Une fois que la goutte stabilisée (par des particules ou des tensioactifs) se situe dans le capillaire en verre en amont de la contraction, la différence de pression de part et d'autre de la contraction est mise à zéro de manière à placer le système à l'équilibre. Puis, nous imposons la pression souhaitée et nous lançons son acquisition. Nous déclenchons également l'acquisition sur la caméra rapide (500 fps) et sur la caméra ultra rapide (> 10000 fps).

c) Nettoyage de la contraction

Pour le nettoyage de la contraction, nous rinçons le montage à l'éthanol puis à l'eau déionisée. Si des particules restent accrochées sur la paroi du canal, celui-ci est alors plongé dans un bain à ultrasons (sans le déconnecter du montage) pendant les rinçages. Il est ensuite à nouveau prêt pour une expérience.

En somme, nous disposons d'émulsions de Pickering dont nous contrôlons la physico-chimie et dont nous pouvons faire varier le rayon des particules de 125 nm à 5 μm (voir tableau Figure 2.11). Nous disposons également d'émulsions stabilisées par des tensioactifs dont nous contrôlons précisément le rayon des gouttes (voir tableau Figure 2.14). De plus, nous avons mis au point un montage et des techniques de mesure permettant d'étudier le comportement de ces gouttes de Pickering et de ces gouttes chargées de tensioactifs à travers une contraction à pression imposée. Les protocoles mis en place permettent d'assurer la reproductibilité des expériences.

Dans le chapitre suivant, nous présentons nos observations et résultats expérimentaux. Nous discutons ensuite ces résultats dans les chapitres 4, 5, 6 et 7.

CHAPITRE 2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET MONTAGE

Chapitre 3

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des cas de figure observés lors de notre étude de l'écoulement d'une goutte Pickering et d'une goutte couverte de tensioactifs dans une contraction. Comme présenté dans le chapitre précédent, les gouttes sont initialement saturées en espèces adsorbées (particules ou tensioactifs) dans les deux cas. Nous adoptons ici une approche essentiellement descriptive. L'interprétation et la modélisation constituent l'enjeu des chapitres 4, 5, 6 et 7.

Dans le cas des gouttes Pickering, nous allons montrer que le rayon des particules r_s et le nombre capillaire Ca (qui sera défini dans la suite) sont les paramètres qui permettent d'identifier les différents régimes d'écoulement : ils contrôlent le temps de passage des gouttes et les mécanismes de déstabilisation.

Par ailleurs, dans ce chapitre, nous présentons tantôt des expériences réalisées avec des gouttes couvertes de tensioactifs, tantôt d'autres réalisées avec des gouttes de Pickering. Dans les chapitres suivants, nous montrerons que les deux systèmes présentent un comportement analogue.

Dans l'ensemble des expériences et des schémas présentés dans cette thèse, les gouttes s'écoulent de la gauche vers la droite.

3.1 Dynamique interfaciale à l'avant de la goutte

Dans un premier temps, nous décrivons nos observations de l'écoulement de la goutte et des dynamiques qui ont lieu à l'avant de celle-ci. Pour en rendre compte quantitativement, nous mettons en place deux outils qui sont la mesure du débit de la goutte et la mesure de la vitesse du front des particules à la surface de la goutte.

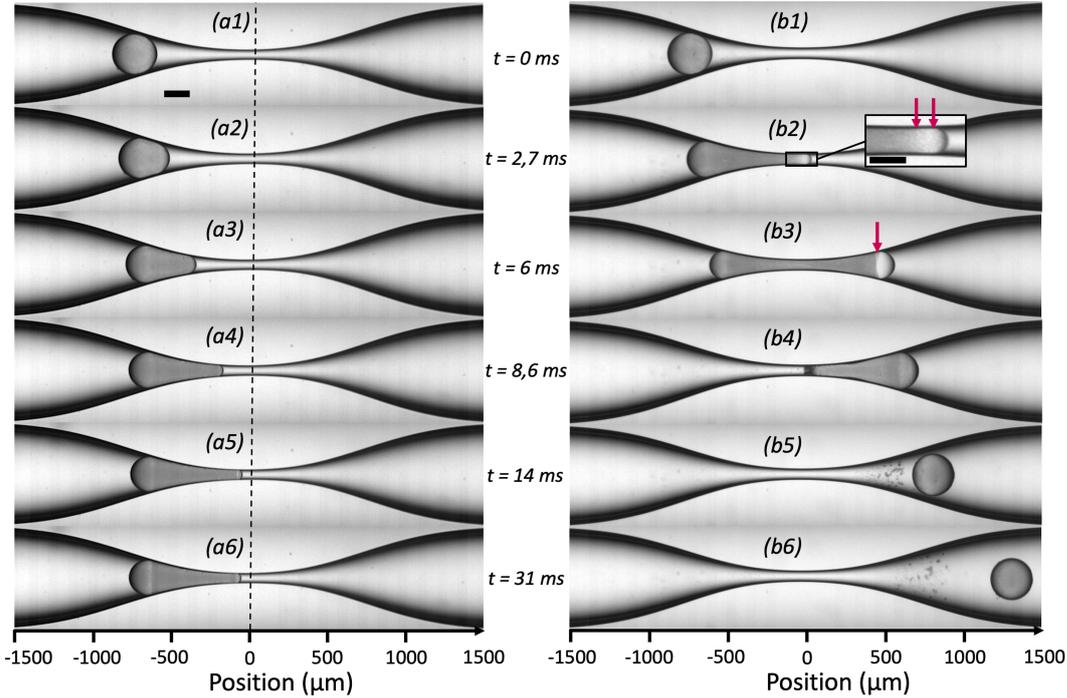


Fig. 3.1 Séquences d'images de deux gouttes couvertes de particules de $r_s = 750$ nm dans la contraction. Images de même numéro prises au même instant. **a.** $R = 134 \mu\text{m}$, $\Delta P = 1498 \pm 20$ Pa. Goutte restant coincée dans la partie amont de la contraction avec l'avant de la goutte qui ne franchit pas le centre de la contraction (matérialisé par la ligne noire pointillée verticale) : $z_F < 0$. Barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$. **b.** $R = 129 \mu\text{m}$, $\Delta P = 2699 \pm 20$ Pa. Goutte passant la contraction. Flèches rouges : front de particules. Deux flèches rouges sur l'insert de l'image (b3) : front de particules diffus.

3.1.1 Observations préliminaires

a) Condition de passage de la goutte

Nous discutons dans un premier temps du fait que la goutte franchisse ou non la contraction. Nous observons que, dépendant de la pression imposée, soit la goutte reste coincée avant le centre de la contraction, soit elle franchit entièrement la contraction. La Figure 3.1.a. présente le cas typique d'une goutte qui reste coincée et bouche la contraction. L'avant de la goutte ne passe jamais la position $z_F = 0$. En revanche, nous observons que pour toute expérience où l'avant de la goutte se retrouve dans une position $z_F > 0$, la goutte franchit systématiquement la contraction. Un exemple est donné en Figure 3.1.b.. Nous discutons le seuil de passage théorique de la goutte en section b). Nous le quantifions expérimentalement au Chapitre 7 où nous discutons également du temps de passage des gouttes.

Par ailleurs, nous observons sur la Figure 3.1.b. la formation d'un front de particules au cours de l'écoulement de la goutte dans la contraction. Cette observation est valable pour l'ensemble de nos expériences : l'avant de la goutte se dénude de particules.

3.1. DYNAMIQUE INTERFACIALE À L'AVANT DE LA GOUTTE

b) Mouillage de la goutte

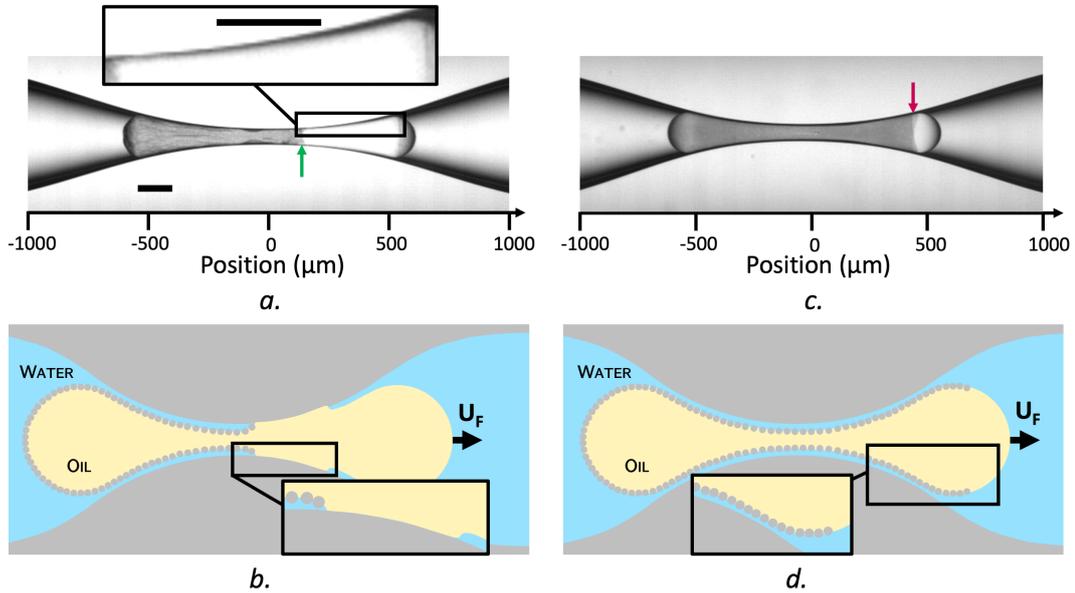


Fig. 3.2 Images de gouttes couvertes de particules de $r_s = 750$ nm passant dans la contraction. **a.** Goutte mouillant le canal : $R = 137$ μm , $\Delta P = 1832 \pm 20$ Pa, $Ca = 1.7 \cdot 10^{-4}$. **b.** Schéma de principe associé avec le blocage des particules. **c.** Goutte en régime de lubrification : $R = 129$ μm , $\Delta P = 2699 \pm 20$ Pa, $Ca = 6 \cdot 10^{-3}$. **d.** Schéma de principe associé avec un film de lubrification entre la goutte et le canal et un dépeuplement de l'avant de la goutte. Barre d'échelle : 100 μm . Flèche rouge : front de particules; flèche verte : front de particules arrêté au niveau du mouillage.

La Figure 3.2 présente deux images de gouttes Pickering au milieu de la contraction qui correspondent à deux expériences réalisées à des pressions différentes. Sur l'image en Figure 3.2.a., nous observons un blocage du front de particules au milieu de la contraction et un changement de contraste le long du capillaire. Nous l'interprétons comme le mouillage de l'huile sur le canal comme illustré par le schéma Figure 3.2.b.. En comparaison, la Figure 3.2.c. présente une image d'une goutte Pickering s'écoulant plus rapidement dans la contraction et pour laquelle le front de particules se déplace vers l'avant de la goutte. Nous supposons donc qu'un film de lubrification entre la goutte et la paroi du canal existe dans ce cas et qu'il permet notamment le mouvement des particules. Nous discutons le critère de mouillage / non-mouillage des gouttes au Chapitre 5.

c) Ralentissement des particules

Les Figures 3.3.a. et c. présentent deux images de gouttes Pickering au milieu de la contraction : elles sont très similaires. La goutte sur l'image a. se déplace néanmoins plus lentement (et à une pression plus faible) que celle sur l'image c. (voir nombres capillaires en légende), et le front de particules semble freiné : il est plus éloigné de l'avant de la goutte.

CHAPITRE 3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

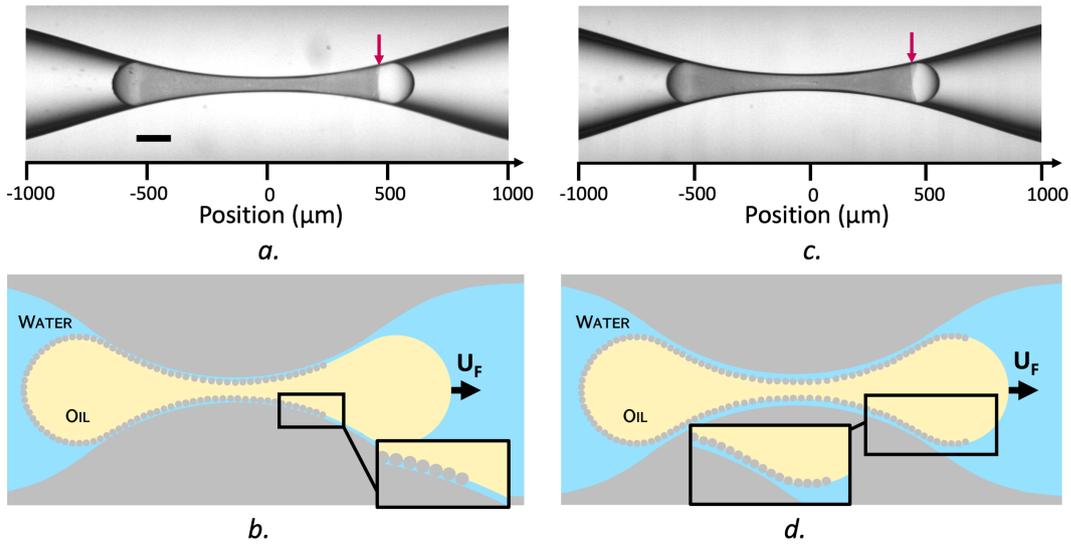


Fig. 3.3 Images de gouttes couvertes de particules de $r_s = 750 \text{ nm}$ passant dans la contraction. **a.** Particules freinées : $R = 139 \text{ } \mu\text{m}$, $\Delta P = 2132 \pm 20 \text{ Pa}$, $Ca = 8.10^{-4}$. **b.** Schéma de principe associé : hypothèse d'accrochage des particules sur la paroi. **c.** Goutte en régime de lubrification : $R = 129 \text{ } \mu\text{m}$, $\Delta P = 2699 \pm 20 \text{ Pa}$, $Ca = 6.10^{-3}$. **d.** Schéma de principe associé avec un film de lubrification entre la goutte et le canal et un dépeuplement de l'avant de la goutte. Barre d'échelle : $100 \text{ } \mu\text{m}$. Flèches rouges : front de particules.

Nous interprétons cela comme un possible accrochage ou frottement des particules sur la paroi du canal. Il est néanmoins difficile de donner un critère permettant de différencier ces deux cas de figure. Cela fera l'objet du chapitre 5.

3.1.2 Existence d'un film de lubrification

Ici nous rappelons que le nombre capillaire Ca est l'un des paramètres clés permettant de caractériser l'écoulement des gouttes. Il contrôle le mouillage et l'épaisseur du film de lubrification.

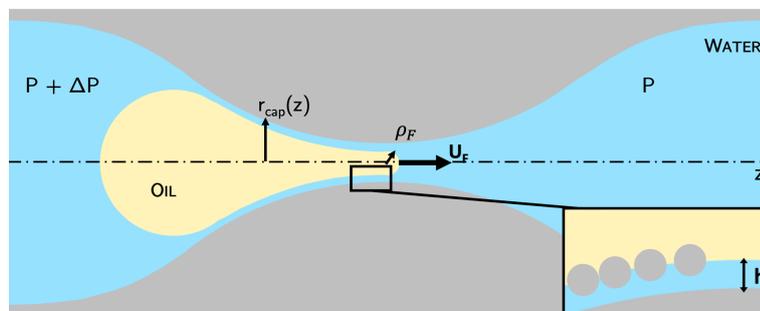


Fig. 3.4 Schéma de principe d'une goutte dans la contraction présentant un film de lubrification d'épaisseur h .

L'écoulement d'une goutte dans un canal est gouverné par le nombre capillaire qui

3.1. DYNAMIQUE INTERFACIALE À L'AVANT DE LA GOUTTE

compare les effets visqueux et la tension de surface de la goutte :

$$Ca = \frac{\eta_e U_F}{\gamma_{o/w}} \quad (3.1)$$

où η_e est la viscosité de la phase externe, U_F la vitesse de l'avant de la goutte et $\gamma_{o/w}$ la tension de surface eau-huile. Dans cette thèse, nous nous limitons à des nombres capillaires $Ca \leq 3 \cdot 10^{-2}$. La tension de surface domine donc largement les effets visqueux. Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse que l'avant de la goutte n'est pas déformé par les effets visqueux et présente une calotte sphérique. Le nombre capillaire fixe également l'épaisseur du film de lubrification h (voir schéma Figure 3.4). En effet, pour des nombres capillaires $Ca < 10^{-3}$, Bretherton [27] a montré que pour une goutte en régime de lubrification dans un canal de section constante, l'épaisseur du film de lubrification s'écrit :

$$h = 1.34 r_{cap} Ca^{2/3} \quad (3.2)$$

où r_{cap} est le rayon du canal.

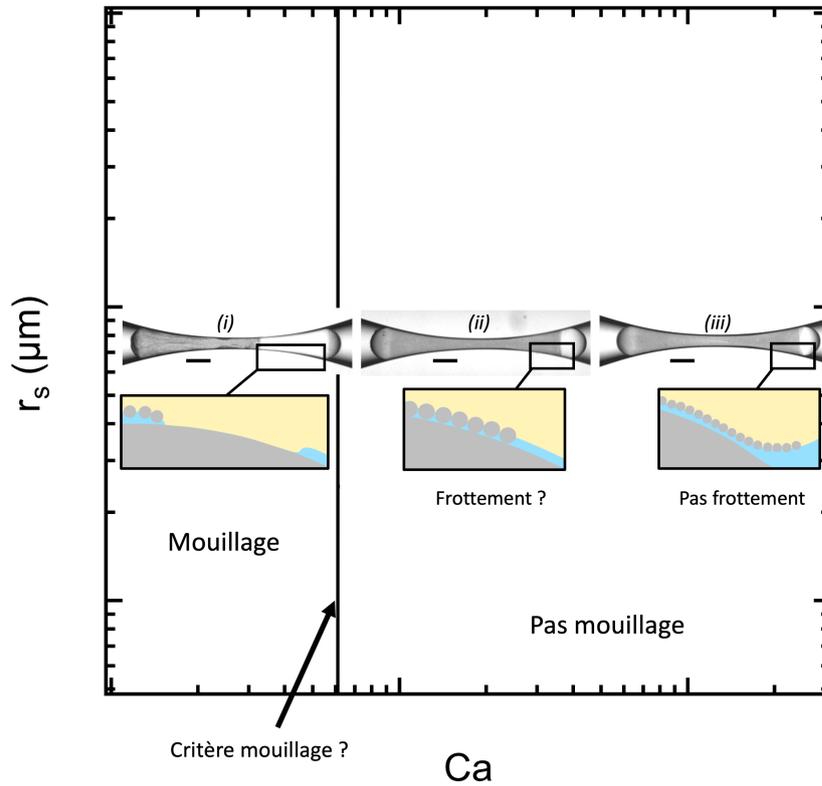


Fig. 3.5 Diagramme schématisé du rayon des particules r_s en fonction du nombre capillaire Ca .

Nos expériences sont réalisées dans une contraction telle que $dr_{cap}(z)/dz < 0.25$: le rayon du canal varie lentement et nous faisons l'hypothèse que l'équation (3.2) reste valable pour nos expériences. Nous justifierons davantage cette hypothèse en début de

CHAPITRE 3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Chapitre 5. D'après cette équation, l'épaisseur du film de lubrification n'est pas triviale dans notre cas : elle dépend de la vitesse de la goutte et du rayon du canal à l'avant de celle-ci, deux paramètres qui varient au cours de l'expérience. Par ailleurs, l'équation (3.2) surestime l'épaisseur du film pour des nombres capillaires $Ca > 10^{-3}$. Néanmoins, l'erreur reste inférieure à 10% jusqu'à $Ca = 3.10^{-2}$ [29] : étant donné que nous ne réalisons pas d'étude quantitative dans ce chapitre, nous nous en tenons à cette expression qui donne la tendance et les paramètres clés et nous ferons preuve de plus de précision dans les chapitres suivants.

3.1.3 Conclusion des observations

Ces premières observations permettent de mettre en évidence la présence ou non d'un film de lubrification lors du passage de la goutte, et le freinage ou non des particules. Les trois cas de figure identifiés sont regroupés sur le diagramme en Figure 3.5. Lorsque nous augmentons le nombre capillaire, nous passons du mouillage au non mouillage. Les particules peuvent alors être freinées ou non. Nous n'avons néanmoins pas de critère simple permettant de différencier les trois cas de figure observés : cela fera l'objet du chapitre 5. Nous y discuterons le critère de mouillage d'une part, et nous traiterons la question de l'influence du rapport h/r_s sur le mouvement des particules.

3.2 Caractérisation quantitative

Au-delà de ces considérations simples, nous pouvons approfondir notre analyse en mesurant la vitesse et le débit de la goutte, ainsi que la vitesse des particules.

3.2.1 Écoulement de la goutte

Caractériser l'écoulement de la goutte est compliqué. En effet, les vitesses de l'avant de la goutte, du centre de masse de la goutte, ainsi que de l'arrière de la goutte sont toutes différentes étant donné que la goutte se déforme dans la contraction et est incompressible. Nous choisissons de mesurer la vitesse à l'avant de la goutte. C'est aussi là que nous mesurons le débit comme détaillé au Chapitre 2. Nous y avons fait l'hypothèse que le débit de la goutte correspond au débit total dans la contraction, ce qui suppose que l'écoulement dans le film de lubrification est négligeable. Dans un premier temps, nous justifions cette hypothèse, puis nous discutons la condition de bouchage et les tensions interfaciales avant et arrière de la goutte.

a) Écoulement dans le film de lubrification

Nous établissons d'abord les profils de vitesse dans la goutte d'huile et dans le film de lubrification. Nous utilisons les notations introduites dans la Figure 3.6. Comme le

3.2. CARACTÉRISATION QUANTITATIVE

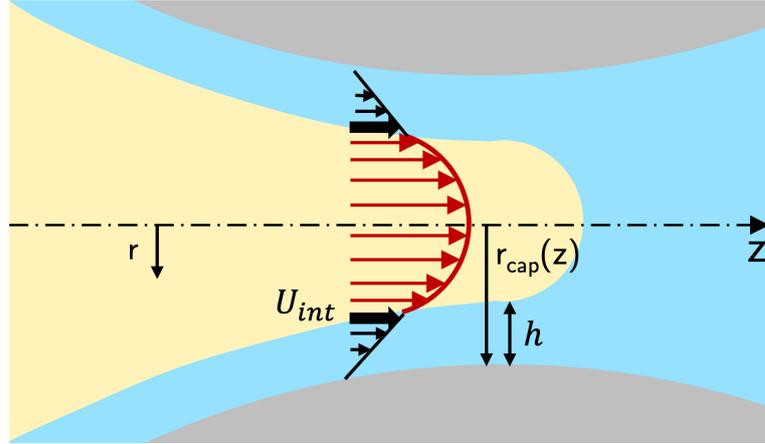


Fig. 3.6 Représentation schématique des profils de vitesse dans le film de lubrification et dans la goutte. La vitesse à l'interface de la goutte est notée U_{int} .

problème est axisymétrique, la vitesse $u(r)$ à une position donnée z le long de l'axe z est donnée par

— Pour $0 < r < r_{cap} - h$,

$$u(r) = a_h r^2 + b_h \quad (3.3)$$

— Pour $r_{cap} - h < r < r_{cap}$,

$$u(r) = a_e (r_{cap} - r)^2 \quad (3.4)$$

où les indices h et e se réfèrent respectivement à l'huile et à la phase externe, et a_h , b_h et a_e sont des constantes. La vitesse satisfait la condition aux limites de non glissement à la paroi du capillaire, $u(r_{cap}) = 0$.

La continuité des vitesses nous donne ensuite :

$$a_e = \frac{b_h + a_h h^2 - 2a_h h r_{cap} + a_h r_{cap}^2}{h^2} \quad (3.5)$$

Ce qui donne finalement les débits dans la phase externe (film de lubrification) et dans l'huile respectivement :

$$Q_e = \frac{2}{3} (b_h \pi r_{cap} + a_h \pi r_{cap}^3) h + O(h)^2 \quad (3.6)$$

$$Q_o = b_h \pi (h - r_{cap})^2 + \frac{1}{2} a_h \pi (h - r_{cap})^4 \quad (3.7)$$

Nous en déduisons $Q_e/Q_h \propto h/r_{cap}$. Or, dans nos expériences, $Ca < 3.10^{-2}$: avec l'équation (3.2), nous en déduisons que $h/r_{cap} < 10^{-1}$ et ainsi que $Q_e/Q_h \ll 1$. Dans l'ensemble de cette thèse, nous négligeons donc l'écoulement dans le film de lubrification. Nous considérons que le débit de la goutte correspond au débit total dans la contraction. Dans la suite, nous l'appelons donc simplement débit.

b) Débit et tension interfaciale

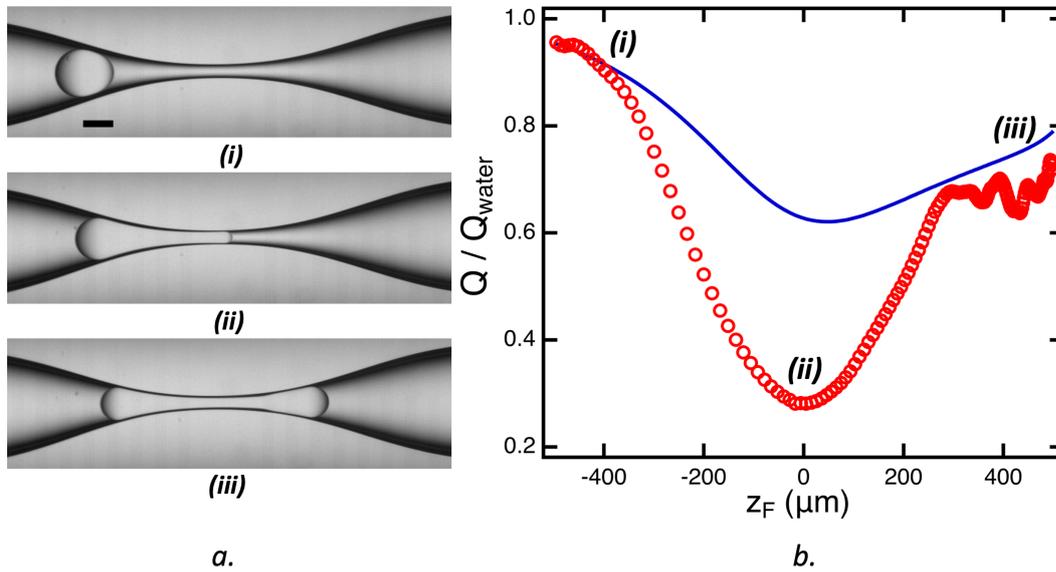


Fig. 3.7 **a.** Séquence d'images d'une goutte couverte de tensioactifs dans la contraction. $R = 125 \mu\text{m}$, $\Delta P = 1202 \pm 20 \text{ Pa}$. **b.** Débit normalisé en fonction de la position de l'avant de la goutte z_F .

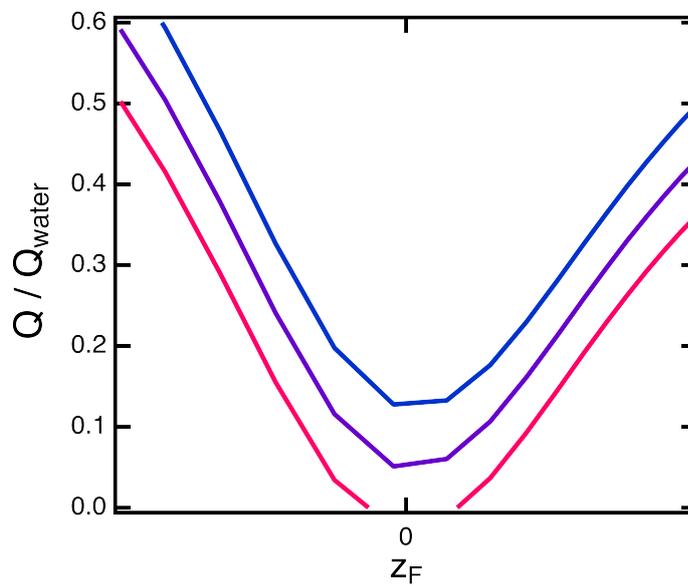


Fig. 3.8 Courbes schématiques du débit en fonction de la position de l'avant de la goutte. Courbes rouge, violette et bleue : ordre croissant des pressions imposées. Courbe rouge : bouchage car $Q < 0$ au minimum en $z_F = 0$.

La Figure 3.7.a. présente une séquence de trois images d'une goutte couverte de tensioactifs dans la contraction. Nous travaillons toujours à des concentrations en tensioactif $\geq CMC$ et nous n'observons jamais le mouillage de la goutte sur la paroi du canal. La

3.2. CARACTÉRISATION QUANTITATIVE

courbe rouge (ronds creux) en Figure 3.7.b. correspond à la mesure de débit associée à cette séquence d'images. Elle met en évidence un minimum global pour le débit lorsque l'avant de la goutte est au centre de la contraction (image (ii)).

Comme mis en évidence sur la Figure 3.8, il y a bouchage lorsque $Q < 0$ au minimum de débit en $z_F = 0$. Il s'agit donc de la position critique pour le bouchage.

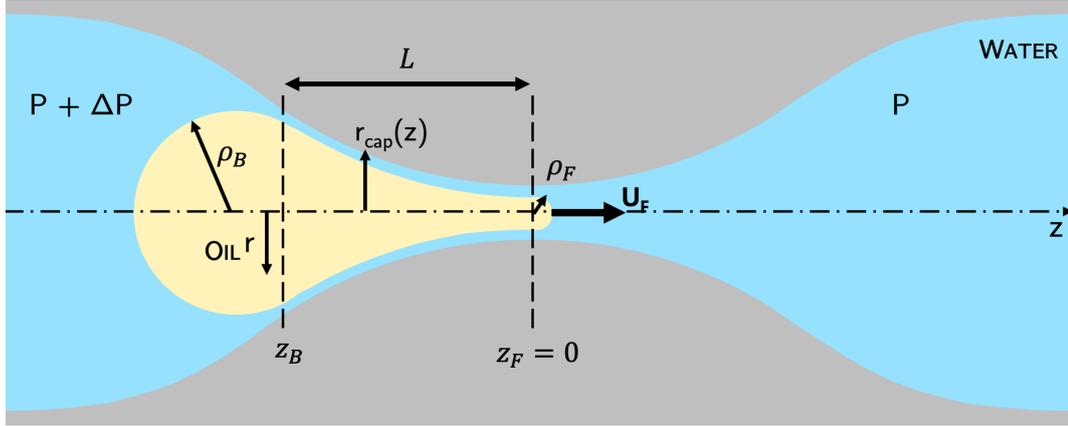


Fig. 3.9 Schéma d'une goutte dans la contraction en $z_F = 0$ avec les notations clés.

Pour comprendre ce minimum et la condition de passage, nous nous intéressons à l'expression du débit. Le schéma Figure 3.9 établit un rappel des notations clés permettant de calculer le débit de la goutte. Ce dernier peut s'écrire [19] :

$$Q = \frac{1}{\Psi} \left(\Delta P + \frac{2\gamma_B}{\rho_B} - \frac{2\gamma_F}{\rho_F} \right) \quad (3.8)$$

où ΔP est le gradient de pression imposé que nous mesurons, ρ_B et ρ_F respectivement les rayons de courbure mesurés à l'arrière et à l'avant de la goutte, et Ψ la résistance hydrodynamique en présence de la goutte dans la contraction. Nous avons établi son expression en l'absence de goutte dans la contraction au chapitre 2, (2.12). Nous l'adaptions ici pour prendre en compte la présence de la goutte de viscosité η_o qui occupe toute la section du canal de z_B à z_F en faisant l'hypothèse que dans la partie occupée par la goutte, la contribution du film de lubrification à l'écoulement est négligeable (hypothèse validée ci-dessus), et que les recirculations au niveau de l'avant et de l'arrière de la goutte sont également négligeables :

$$\Psi \approx \frac{4\eta_e}{\pi} \left[\int_{z_{up}}^{z_B} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz + \frac{\eta_h}{\eta_e} \int_{z_B}^{z_F} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz + \int_{z_F}^{z_{down}} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz \right] \quad (3.9)$$

où η_e est la viscosité de la phase externe et η_h la viscosité de l'huile. z_B et z_F sont respectivement les positions amont et aval les plus éloignées pour lesquelles les tangentes à la goutte et aux parois du capillaire sont les mêmes. Lorsque $z_B = z_F$, c'est-à-dire en l'absence de goutte, nous retrouvons bien l'expression de l'équation (2.12).

CHAPITRE 3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour obtenir la condition de passage de la goutte, nous nous plaçons dans la situation illustrée sur la Figure 3.9 où la goutte est en $z_F = 0$. Il suffit d'écrire $Q > 0$ pour obtenir une condition de passage de la goutte. Cela donne :

$$\Delta P > 2 \left(\frac{\gamma_F}{\rho_F} - \frac{\gamma_B}{\rho_B} \right) \quad (3.10)$$

Dans cette équation, nous mesurons ρ_F et ρ_B , mais nous ne connaissons pas les tensions interfaciales à l'arrière et à l'avant de la goutte qui constituent donc deux inconnues.

Pour les gouttes Pickering, le fait que l'avant se dénude de particules nous permet de faire l'hypothèse $\gamma_F = \gamma_{o/w}$. Nous faisons également l'hypothèse $\gamma_B = \gamma_{o/w}$. En mesurant les rayons de courbures à la position $z_F = 0$, nous obtenons une pression seuil pour le passage de la goutte de $\Delta P_{seuil} = 2320$ Pa. Or, l'expérience en Figure 3.2.a. montre une goutte qui passe pour une pression $\Delta P = 1832 < \Delta P_{seuil}$. Les tensions interfaciales ne sont donc pas constantes au cours de l'écoulement, et le seuil de passage n'est pas simple à prédire pour les gouttes Pickering.

Nous analysons également la condition de passage pour les gouttes couvertes de tensioactifs. La courbe bleue sur la Figure 3.7 correspond au débit calculé avec les équations (3.8) et (3.9) normalisé par le débit de l'eau en l'absence de goutte, Q_{water} avec $\gamma_B = \gamma_F = \gamma_{cmc}$. Il correspond donc à l'hypothèse qu'il n'y a pas de variation de la tension de surface lorsque la goutte passe la contraction. Cette courbe ne se superpose pas aux données expérimentales et surestime le minimum de débit en $z_F = 0$ d'un facteur ~ 2 . L'hypothèse sur les tensions interfaciales est donc erronée, et nous en concluons également que des variations de tension interfaciale résultent de l'écoulement de la goutte dans la contraction dans le cas des tensioactifs.

Il faut donc pouvoir prédire les tensions interfaciales à l'arrière et à l'avant de la goutte pour résoudre l'équation $Q = 0$ et ainsi déterminer le seuil de pression ΔP_{seuil} pour lequel il y a bouchage.. Cela implique de s'intéresser au comportement de l'interface en écoulement pour pouvoir déterminer les tensions interfaciales et établir ce seuil par la suite. Cela fera l'objet du Chapitre 4 pour les gouttes couvertes de tensioactifs, et du Chapitre 5 pour les gouttes couvertes de particules. Le seuil de passage des gouttes sera discuté au Chapitre 7, tout comme leur temps de passage.

3.2.2 Vitesse du front des particules

Nos observations de la section précédente ont mis en évidence le fait que le mouvement des particules peut être plus ou moins freiné. Pour établir un critère quantitatif, il faut mesurer la vitesse des particules.

Pour cela, les séquences d'images obtenues suffisent. La Figure 3.10.a. présente une séquence d'images typique montrant la déformation d'une goutte Pickering qui passe dans la contraction. Pour analyser la séquence d'images, nous l'importons dans ImageJ et réalisons un diagramme temps/position (Figure 3.10.b.) sur la ligne correspondant à

3.3. DÉSTABILISATION DE L'ARRIÈRE DE LA GOUTTE

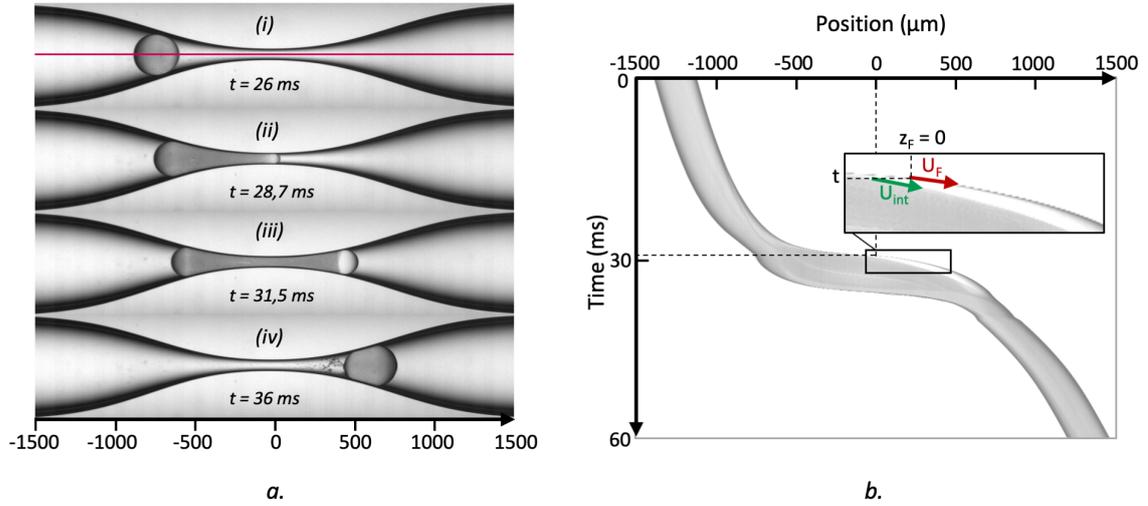


Fig. 3.10 **a.** Images à 4 instants différents d'une goutte chargée de particules de $r_s = 750 \text{ nm}$ ($R = 129 \mu\text{m}$) traversant la contraction avec une différence de pression imposée $\Delta P = 2699 \pm 20 \text{ Pa}$. (i) Goutte entrant dans la contraction. (ii) Avant de la goutte au centre de la contraction, $z_F = 0$. (iii) Goutte au milieu de la contraction. (iv) Goutte sortant de la contraction. **b.** Diagramme spatio-temporelle correspondant.

l'axe du capillaire (ligne rouge sur la première image Figure 3.10.a.). La luminosité et le contraste sont ajustés pour supprimer l'arrière plan et ne garder que la "trace de la goutte".

La vitesse du front de la goutte U_F est mesurée en prenant la tangente à la courbe position/temps du front de la goutte à tout moment (flèche rouge en insert Figure 3.10.b.). Nous mesurons la vitesse des particules U_{int} en prenant la courbe tangente à la courbe position/temps du front des particules à tout moment également. Nous relevons spécifiquement ces mesures en $z_F = 0$, c'est-à-dire au minimum de débit.

Des mesures de vitesse des particules réalisées lorsque l'avant de la goutte est au centre de la contraction sont proposées en Figure 3.11. Nous mettons en évidence deux régimes : un où la vitesse des particules est nulle et un où elle est positive. La Figure 3.11 met en évidence que le changement de régime se produit pour une vitesse donnée de l'avant de la goutte que nous notons U_F^* (à laquelle nous pouvons associer un nombre capillaire Ca^*). Comprendre ce qui fixe U_{int} (et son augmentation avec U_F) et son influence sur l'écoulement de la goutte est l'un des enjeux du Chapitre 5.

3.3 Déstabilisation de l'arrière de la goutte

Après avoir exposé les comportements qui ont lieu à l'avant des gouttes, nous détaillons les déstabilisations qui se produisent à l'arrière. L'ensemble des schémas proposés a vocation à augmenter la lisibilité des images. Ils fournissent par ailleurs une première in-

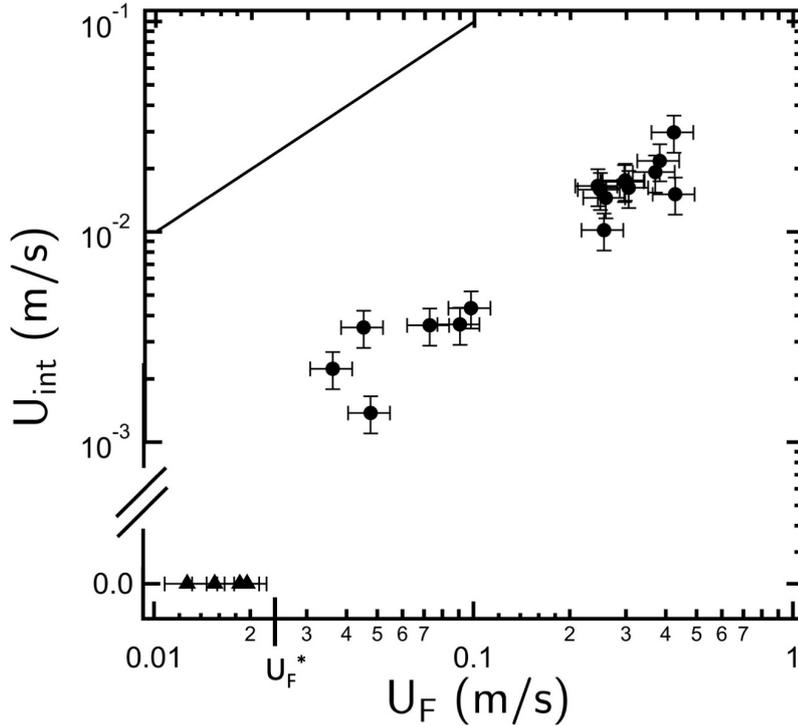


Fig. 3.11 Mesures de la vitesse du front de particules U_{int} en fonction de la vitesse de l'avant de la goutte U_F pour des gouttes Pickering avec $r_s = 750$ nm. Triangles : la vitesse interfaciale est nulle.

interprétation des comportements observés. La Figure 3.12 présente les différents cas de déstabilisation. L'image (i) montre l'inversion de courbure qui a lieu à l'arrière d'une goutte couverte de tensioactifs. Nous observons également la formation de pointes et leur fractionnement en gouttelettes. Sur l'image (ii), nous observons un comportement analogue pour une goutte Pickering en régime de lubrification, mais la présence des particules empêche la visualisation précise de la forme de l'interface. Les images (iii) et (iv) correspondent à des cas de mouillage. Sur l'image (iii), nous observons le flambement de l'interface, avec la formation de rides alors que l'image (iv) correspond à un cas où nous n'observons pas de flambement mais une expulsion massive des particules.

3.4 Conclusion

Dans le cas des gouttes Pickering, nous pouvons placer l'ensemble des comportements observés sur un diagramme r_s en fonction de Ca . Deux axes majeurs se dégagent. Le premier consiste à fixer le rayon des particules (par exemple à $r_s = 750$ nm comme sur les images (i), (ii) et (iii)) et à diminuer la vitesse en partant de l'image (iii). Nous passons alors d'un cas de lubrification, à un cas de lubrification où les particules sont freinées, à un cas de mouillage. Pour les hauts nombres capillaires, l'instabilité qui se développe à l'arrière correspond à l'inversion de la courbure.

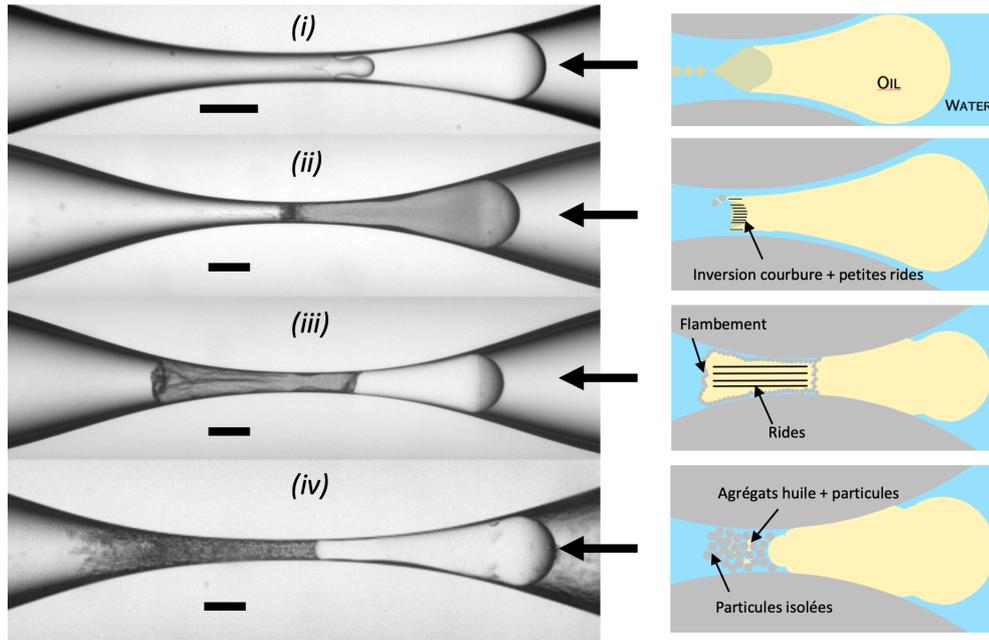


Fig. 3.12 Images de gouttes dans la contraction et représentation schématique associée : **(i)** Inversion de courbure à l'arrière d'une goutte couverte de CTAB à 5CMC et tip-streaming; **(ii)** Inversion de courbure à l'arrière d'une goutte couverte de particules de $r_s = 750 \text{ nm}$, éjection de tous petits agrégats d'huile et de particules possible mais anecdotique (particules non représentées pour plus de lisibilité); **(iii)** Flambement à l'arrière d'une goutte Pickering couverte de particules de $r_s = 750 \text{ nm}$ lorsqu'il y a mouillage à l'avant; **(iv)** Expulsion de particules à l'arrière d'une goutte Pickering couverte de particules de $r_s = 5 \mu\text{m}$ lorsqu'il y a mouillage à l'avant. Ejection possible d'agrégats huile et particules comme sur le schéma. Barres d'échelle : $100 \mu\text{m}$.

Pour le second axe, il faut se placer dans la zone où il y a mouillage et partir des faibles r_s , par exemple 125 nm . Nous passons alors de cas où des rides se forment à l'arrière et où l'interface flambe, à un cas sans flambement et où nous observons l'éjection des particules pour $r_s = 5 \mu\text{m}$ par exemple.

Dans les chapitres suivants, nous chercherons à comprendre comment le couplage entre l'écoulement de la goutte et les dynamiques interfaciales fait passer la goutte d'un régime à l'autre. Nous garderons à l'esprit les paramètres clés que sont le rayon des particules r_s (dans le cas des Pickering), le nombre capillaire Ca , l'épaisseur du film de lubrification h , et les tensions interfaciales à l'avant γ_F et à l'arrière γ_B de la goutte.

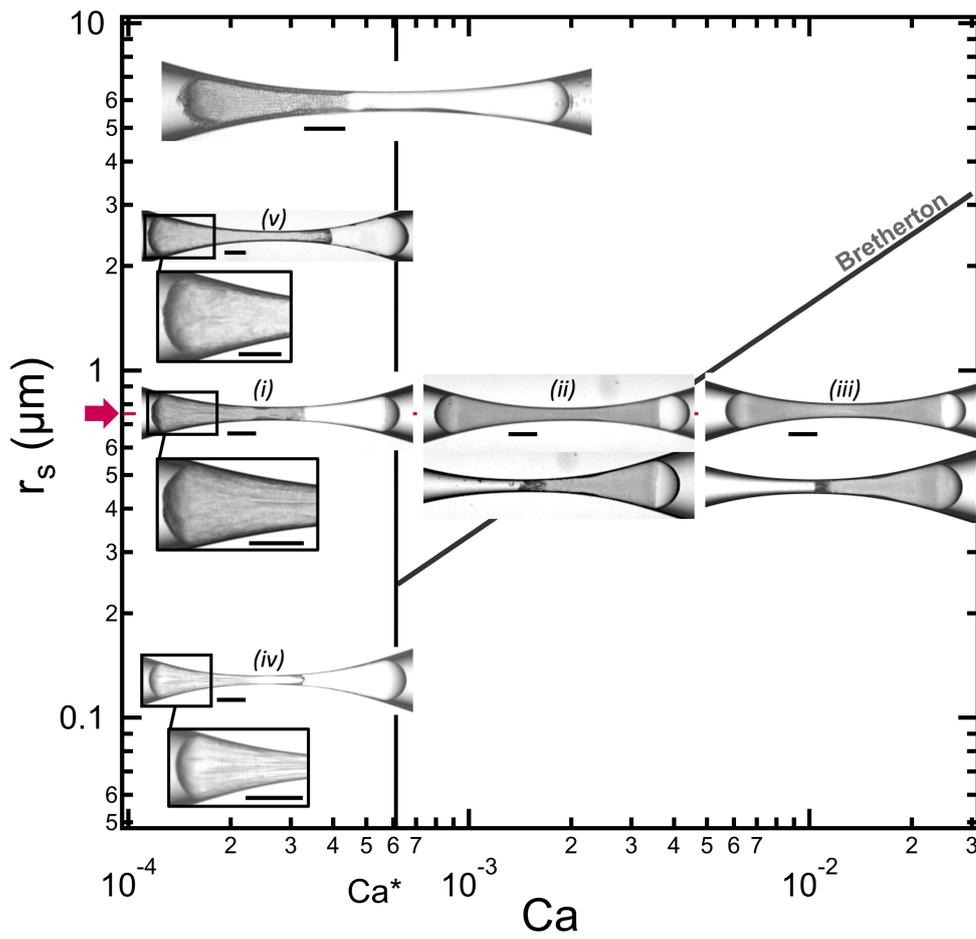


Fig. 3.13 Diagramme général présentant le rayon des particules r_s en fonction du nombre capillaire Ca . Images positionnées indicativement.

Chapitre 4

Dynamiques de l'interface de gouttes couvertes de tensioactifs

Nous étudions ici des gouttes d'huile couvertes de tensioactif et poussées dans l'eau à travers une contraction. La forte concentration en tensioactif utilisée ici assure la présence d'un film de lubrification entre la goutte et la paroi.

Dans un premier temps, nous détaillons le couplage entre l'écoulement de la goutte et les variations de concentration du tensioactif à l'interface eau-huile, à la fois temporelles et spatiales.

Nous mettons en évidence l'existence de forts gradients de concentration surfacique en tensioactif entre l'avant et l'arrière de la goutte lorsque la goutte passe suffisamment vite. Pour en rendre compte, nous discutons l'expansion de la surface de la goutte et les effets du transport du tensioactif qui contrôlent l'évolution de la tension interfaciale, en particulier à l'avant de la goutte.

Dans la seconde partie, nous décrivons la forme de la surface eau-huile à l'arrière de la goutte. Cette interface peut en effet se déstabiliser sous forme de jets à très grande vitesse. Aux vitesses intermédiaires, nous observons que la calotte sphérique initiale voit sa courbure diminuer, s'annuler puis changer de signe : la surface arrière s'invagine dans la goutte.

Nous montrons que cette évolution est très bien décrite en considérant que l'arrière de la goutte forme une ligne triple avec comme substrat le film de lubrification d'eau déposé sur les parois du capillaire. L'angle de contact eau-huile-film obéit au modèle visco-capillaire classique en mouillage le reliant à la vitesse de la goutte.

4.1 Dynamiques interfaciales à l'avant de la goutte

4.1.1 Introduction

Nous avons montré, au chapitre précédent, que l'écoulement à l'échelle de la goutte, caractérisé par le débit Q , peut être relié aux tensions interfaciales à l'avant et à l'arrière de la goutte, qui traduisent, elles, les propriétés de l'interface fixées par l'échelle de taille des tensioactifs, via la concentration interfaciale. Cette relation est l'équation suivante :

$$Q = \frac{1}{\Psi} \left(\Delta P + \frac{2\gamma_B}{\rho_B} - \frac{2\gamma_F}{\rho_F} \right) \quad (4.1)$$

où Ψ est la résistance hydrodynamique en présence d'une goutte calculée avec l'équation (3.9), ΔP le gradient de pression imposé au niveau de la contraction, ρ_F et ρ_B les rayons de courbure à l'avant et à l'arrière de la goutte respectivement, et γ_F et γ_B les tensions interfaciales à l'avant et à l'arrière respectivement. La situation considérée est résumée sur le schéma de la Figure 4.1.

Ici, nous avons accès à une mesure directe du débit, Q , détaillée au paragraphe suivant. Dans ce qui suit, nous allons donc mesurer les variations de Q au cours du passage de la goutte à travers le pore. Nous allons d'abord utiliser l'équation (4.1) pour en déduire des informations sur les tensions interfaciales. Ensuite, nous relierons ces mesures de tensions interfaciales au changement de surface de la goutte et au transport du tensioactif à et vers l'interface.

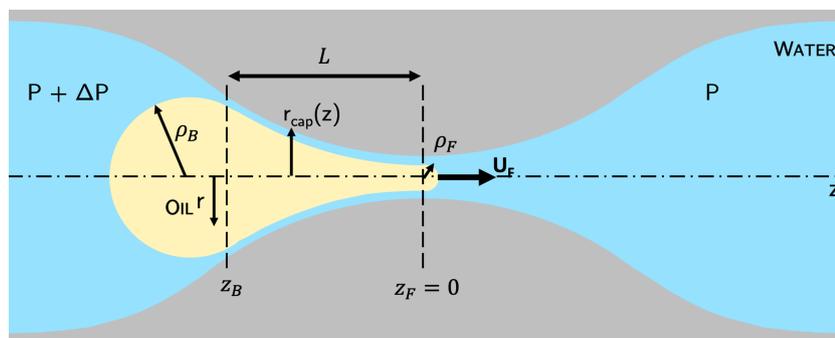


Fig. 4.1 Schéma d'une goutte dans la contraction en $z_F = 0$ avec les notations clés.

4.1.2 Variations de la tension interfaciale de la goutte au cours de son passage dans le pore

La Figure 4.2.a. présente différentes images d'une goutte chargée de tensioactifs traversant la contraction. La mesure de débit associée est tracée en Figure 4.2.b. L'image (i) montre la goutte entrant dans la contraction. La surface totale de la goutte augmente continuellement jusqu'à un maximum correspondant à la situation de l'image (iii) pour

4.1. DYNAMIQUES INTERFACIALES À L'AVANT DE LA GOUTTE

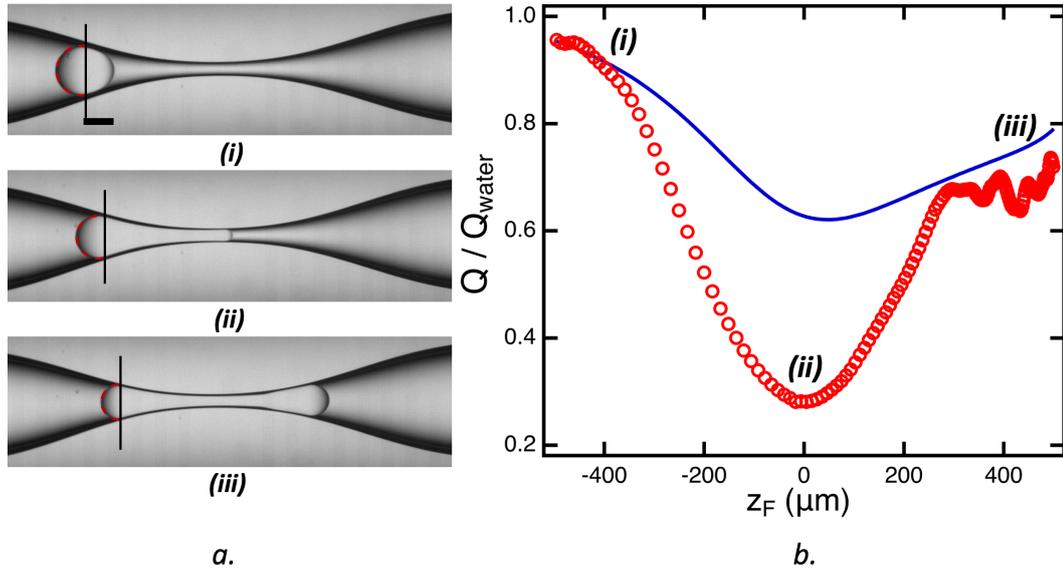


Fig. 4.2 **a.** Séquence d'images d'une goutte couverte de tensioactifs dans la contraction (barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$). $R = 125 \mu\text{m}$, $\Delta P = 1202 \pm 20 \text{ Pa}$. **(i)** Goutte entrant dans la contraction; **(ii)** Avant de la goutte au centre de la contraction défini par $z_F = 0$; **(iii)** Goutte au milieu de la contraction. **b.** Débit normalisé (points rouges) en fonction de la position de l'avant de la goutte z_F . Courbes en traits pleins : débit normalisé calculé d'après l'équation (4.1) avec $\gamma_B = \gamma_{cmc}$, et $\gamma_F = \gamma_{cmc}$ (courbe bleue), et $\gamma_F = \gamma_{o/w}$ (courbe grise).

laquelle le centre de masse de la goutte est au centre de la contraction. Comme mentionné dans les chapitres précédents, la valeur minimale pour le débit est atteinte lorsque l'avant de la goutte est au centre de la contraction, position définie par $z_F = 0$ (image *(ii)*). Cette valeur doit être différente de zéro pour que la goutte passe.

Les tensioactifs n'étant pas visualisables, nous ne pouvons pas déduire leur concentration surfacique à partir des images. Cependant, nous savons que l'arrière de la goutte est initialement saturé en tensioactifs. Nous avons également établi que le transport dans le film de lubrification est très faible (paragraphe 3.2.1.a) du Chapitre 3). Si on considère la calotte hémisphérique qui délimite la partie arrière de la goutte (pointillés rouges sur les images *(i)*, *(ii)*, *(iii)* de la Figure 4.2.a.), sa surface diminue entre les images *(i)*, *(ii)* et *(iii)* de la Figure 4.2.a. Ainsi, le matériel adsorbé à l'interface arrière pourrait se concentrer davantage puisqu'il n'est pas évacué le long du film de lubrification. Or, dans notre système, l'interface eau-huile est initialement saturée en tensioactifs, donc la concentration surfacique reste constante à sa valeur de saturation et $\gamma_B = \gamma_{cmc}$.

En revanche, à l'instar des gouttes couvertes de particules qui se dénudent à l'avant (voir chapitre 3), nous pouvons nous attendre à une concentration surfacique à l'avant décroissante. Ceci se traduirait, cette fois, par une augmentation de la tension interfaciale à l'avant : $\gamma_{cmc} \leq \gamma_F \leq \gamma_{o/w}$. Les courbes bleues et grises de la Figure 4.2.b. ont été calculées en utilisant l'équation (4.1) avec respectivement $\gamma_F = \gamma_{cmc}$ et $\gamma_F = \gamma_{o/w}$, et $\gamma_B = \gamma_{cmc}$.

CHAPITRE 4. DYNAMIQUES DE L'INTERFACE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

Les données expérimentales sont encadrées par ces deux courbes qui correspondent à deux situations extrêmes, confirmant que la concentration surfacique à l'avant ne reste pas constante, mais diminue. Fait intéressant, le minimum de débit mesuré présente une valeur plus de 2 fois inférieure à celui correspondant au débit calculé sans variations des tensions interfaciales, c'est-à-dire pour $\gamma_B = \gamma_F = \gamma_{cmc}$. On peut donc s'attendre à ce que la diminution induite de la concentration en tensioactif modifie le temps de passage de la goutte. Cela sera discuté au Chapitre 7.

Dans la suite, comme mentionné en début de chapitre, nous nous concentrons sur la position de la goutte correspondant au minimum de débit, puisque c'est celle qui conditionne le passage de la goutte. En ajustant le minimum de débit calculé avec l'équation (4.1) au débit expérimental, nous avons déterminé la tension interfaciale inconnue à l'avant γ_F .

Plus précisément, pour chaque ΔP , la tension interfaciale avant a été calculée à partir de la mesure du minimum de débit avec une tension interfaciale arrière $\gamma_B = \gamma_{cmc}$ en utilisant la relation déduite de l'équation (4.1) :

$$\gamma_F = \frac{\rho_F}{2} \left(\Psi Q - \Delta P - \frac{2\gamma_{cmc}}{\rho_B} \right) \quad (4.2)$$

Tous les paramètres de l'équation (4.2) sont soit connus (ΔP , Ψ , γ_{cmc}), soit mesurés par analyse d'images (ρ_F , ρ_B , Q). Outre le fait que réaliser les mesures au centre de la contraction présente un intérêt quant à la condition de bouchage dans cette thèse, cela présente surtout un intérêt pour la précision de la mesure. En effet, nous nous sommes intéressés à l'incertitude relative à chacun des termes du membre de droite de l'équation (4.2). L'incertitude sur le terme $2\gamma_{cmc}/\rho_B$ est de ± 10 Pa. Elle est donc négligeable devant la pression que nous imposons entre 500 ± 20 et 5000 ± 20 Pa. L'essentiel de l'incertitude provient du terme ΨQ . Or, celle-ci présente un impact d'autant plus faible sur l'incertitude globale que ce terme est faible par rapport à ΔP . Il est ainsi souhaitable de prendre la mesure au minimum de débit sur chaque expérience. Nous obtenons alors une mesure précise de la tension interfaciale, avec une incertitude inférieure à 20% de la tension interfaciale.

Nous avons systématiquement mesuré la tension interfaciale avant au minimum de débit en utilisant l'équation (4.2). Cela signifie que nous avons systématiquement considéré la situation correspondant à l'image (ii) de la Figure 4.2.a. Toutes les mesures présentées correspondent donc à l'instant où l'avant de la goutte est au centre de la contraction en $z_F = 0$. La tension augmente avec la différence de pression imposée ΔP comme le montre la Figure 4.3. Or, d'une expérience à l'autre, l'expansion de la surface est identique. De plus, augmenter ΔP , c'est augmenter la vitesse de la goutte. Ainsi, la tension de surface à l'avant de la goutte, γ_F , augmente avec la vitesse de la goutte.

4.1. DYNAMIQUES INTERFACIALES À L'AVANT DE LA GOUTTE

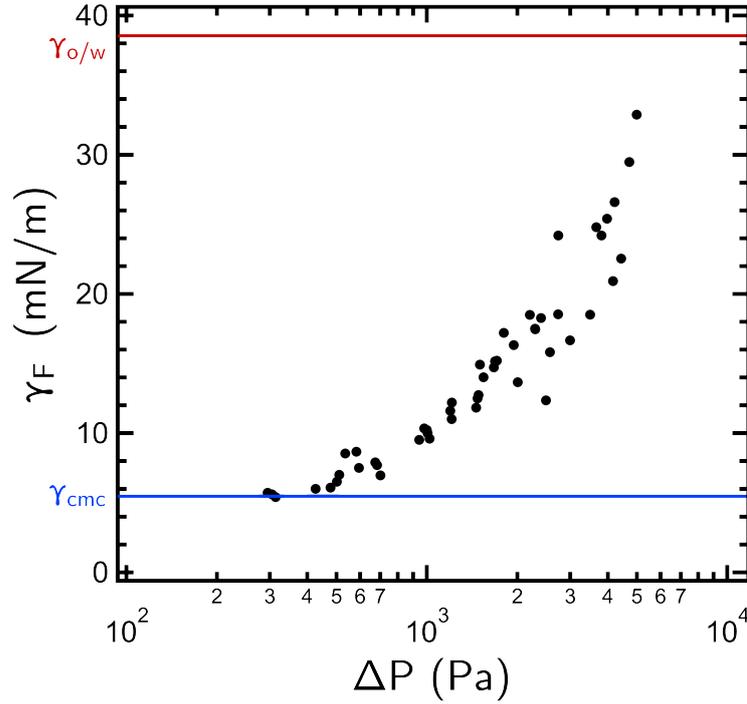


Fig. 4.3 Tension interfaciale mesurée à l'avant de la goutte γ_F en fonction de la différence de pression imposée ΔP pour une goutte couverte de CTAB avec une concentration dans la solution de 5CMC.

4.1.3 Déplétion à l'avant de la goutte

Puisque la tension interfaciale avant augmente avec la vitesse de la goutte, nous nous attendons à une diminution de la concentration en tensioactif à l'interface, que nous allons modéliser. Dans un premier temps, nous supposons qu'elle est liée à l'augmentation de la surface. La dépendance à la vitesse, et la mesure d'une tension interfaciale inchangée aux faibles vitesses (faibles ΔP), signifie que ce n'est pas l'expansion de la surface en elle-même qui est responsable de l'augmentation de la tension interfaciale, mais plutôt la vitesse à laquelle cette surface se dilate.

a) Taux d'expansion de surface et tension interfaciale

La vitesse de dilatation de l'interface avant, ou taux d'expansion de surface, serait donc le paramètre clé. Le taux d'expansion est défini comme la variation relative de la surface avant de la goutte S_F avec le temps, noté \dot{A} :

$$\dot{A} = \frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dt} \quad (4.3)$$

Nous proposons son calcul géométrique en Annexe A. Il faut notamment prendre en compte la contribution du glissement du film en z_F comme illustré par les segments verts entre les

CHAPITRE 4. DYNAMIQUES DE L'INTERFACE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

positions AA' et BB' sur le schéma en Figure 4.4. Nous montrons néanmoins en Annexe A que cette contribution est négligeable lorsque nous nous plaçons en $z_F = 0$, position où nous effectuons toutes nos mesures. Nous montrons alors que sa valeur peut être simplement exprimée comme :

$$\dot{A} = \frac{U_F}{\rho_F} \quad (4.4)$$

où U_F et ρ_F sont respectivement la vitesse et le rayon de l'avant de la goutte en $z_F = 0$.

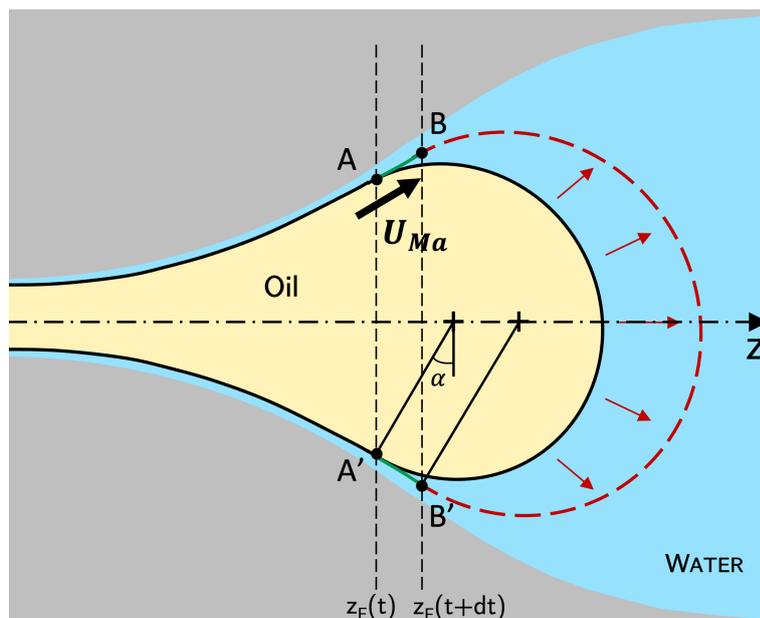


Fig. 4.4 Représentation schématique de la goutte à deux instants successifs montrant comment sa surface se dilate. Surface S_F prise entre A et A' à t , et entre B et B' à $(t + dt)$. Par commodité pour que le schéma soit clair, la goutte est représentée au-delà de la position du minimum de débit, mais c'est bien à cette position que la mesure est faite.

Les mesures de la tension interfaciale à l'avant sont tracées en fonction du taux d'expansion de surface \dot{A} pour différentes concentrations en NaCl et en tensioactifs (cationique, le CTAB et non-ionique, le Brij58) sur la Figure 4.5. Pour comprendre ces courbes, nous avons converti les mesures de tension interfaciale en concentration surfacique notée Γ_F en utilisant les isothermes adaptés, rappelés ci-dessous :

1. La relation (déduite de l'équation (1.7)) suivante pour le CTAB :

$$\Gamma_F = \Gamma_\infty \left[1 - e^{-\frac{\gamma_F - \gamma_{o/w}}{2RT\Gamma_\infty}} \right] \quad (4.5)$$

2. L'isotherme de Volmer (déduit de l'équation (1.8)) pour le Brij58 [132] :

$$\Gamma_F = N_A \frac{\gamma_{o/w} - \gamma_F}{k_B T + a(\gamma_{o/w} - \gamma_F)} \quad (4.6)$$

où R est la constante des gaz parfaits, $T = 298$ K la température, N_A le nombre d'Avogadro

4.1. DYNAMIQUES INTERFACIALES À L'AVANT DE LA GOUTTE

et $a = 41 \text{ \AA}^2$ l'aire moyenne d'exclusion stérique par molécule pour le Brij58 [132]. Les courbes Γ_F/Γ_{cmc} obtenues sont tracées en fonction de \dot{A} sur la Figure 4.5.

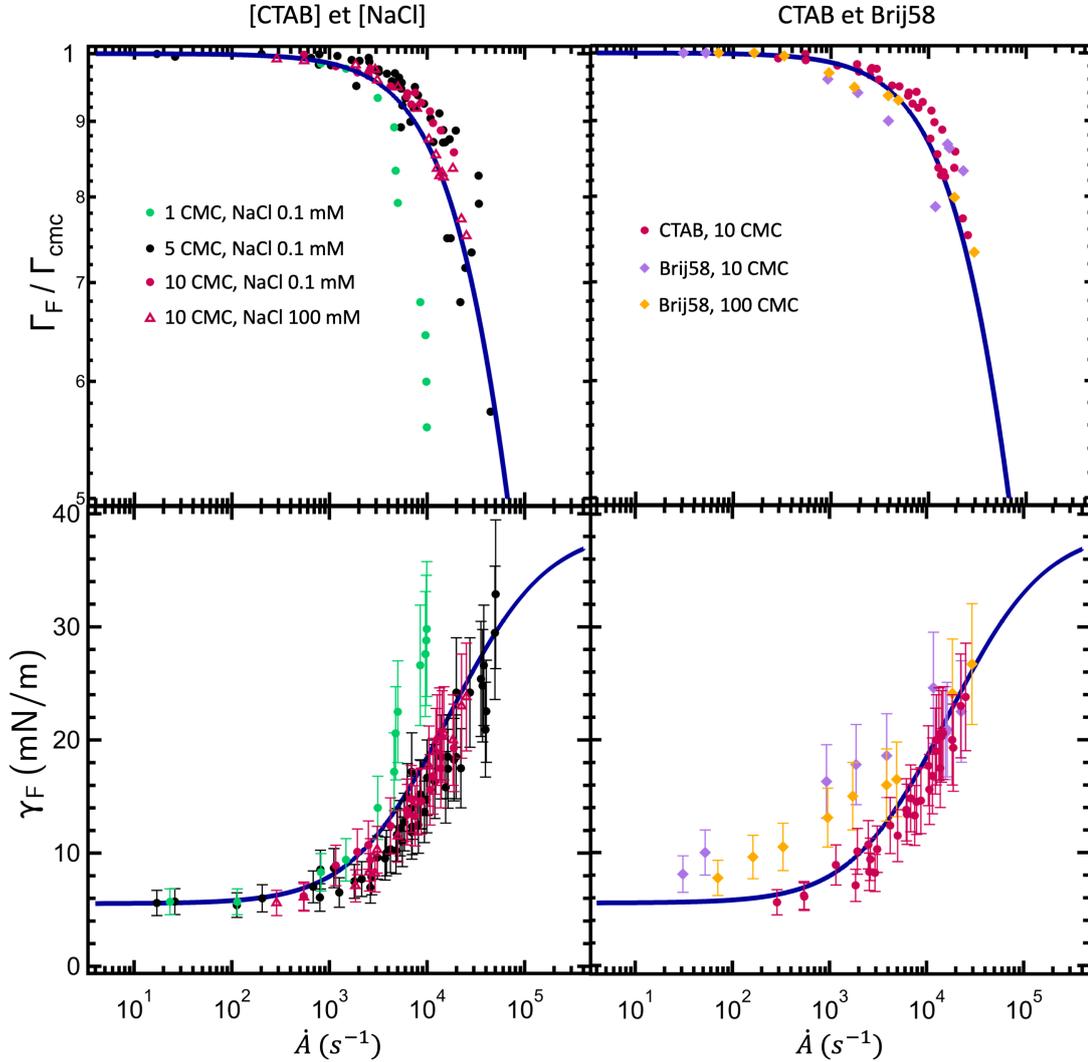


Fig. 4.5 Concentration interfaciale en tensioactifs normalisée (courbes du haut) et tension interfaciale (courbes du bas) en fonction du taux d'expansion de surface à l'avant de la goutte. Gauche : influence de la concentration en CTAB et en NaCl. A droite : influence du tensioactif, CTAB ou Brij58. Pour le CTAB : $\gamma_{cmc} = 5.7 \text{ mN/m}$, et $\Gamma_{cmc} = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$; pour le Brij58 : $\gamma_{cmc} = 7 \text{ mN/m}$, et $\Gamma_{cmc} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$.

La courbe bleue foncée présente sur l'ensemble des graphes est un guide visuel permettant de lire facilement la tendance. L'ensemble des courbes présente la même morphologie. Aux faibles taux d'expansion surfacique, la tension interfaciale reste constante et égale à sa valeur minimale γ_{cmc} . Pour des valeurs de taux d'expansion surfacique $\dot{A} > 8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, elle augmente brutalement jusqu'à atteindre des valeurs proches de la valeur maximale γ_o/w .

Plus précisément, nous observons la superposition des courbes de tension interfaciale

CHAPITRE 4. DYNAMIQUES DE L'INTERFACE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

réalisées avec une concentration en volume de 5CMC (ronds noirs) et 10CMC (ronds rouges) en CTAB. En revanche, la courbe réalisée à la CMC (ronds verts) pour le CTAB présente une augmentation plus rapide de la tension interfaciale. Néanmoins, nous ne mesurons aucune influence de la concentration en CTAB sur le seuil de décroissance qui reste le même quelle que soit la concentration.

Nous n'observons par ailleurs aucune influence de la concentration en NaCl (triangles rouges et ronds rouges superposés) ni sur le seuil, ni sur la forme de la courbe.

Le fait que le Brij58 et le CTAB présentent des γ_{cmc} différentes (7 mN/m et 5.7 mN/m respectivement) explique que les courbes de tension interfaciale réalisées pour ces deux tensioactifs ne se superposent. Pour avoir une idée de l'influence de la nature du tensioactif, il faut donc plutôt s'intéresser aux variations de la concentration interfaciale qui est un paramètre normalisé. Nous constatons alors bien la superposition des courbes de concentrations surfaciques en tensioactifs. Ainsi, la nature du tensioactif (cationique ou non ionique) n'a aucune influence sur le seuil de décroissance de la concentration surfacique en tensioactif (ou d'augmentation de la tension interfaciale), ni sur la forme de la courbe obtenue.

En résumé, nous observons un seuil de taux d'expansion de surface unique en-dessous duquel la concentration interfaciale reste à saturation et égale à sa valeur à la CMC Γ_{cmc} . La concentration en sel ou en tensioactif ainsi que la nature du tensioactif ne modifient pas ce seuil. La présence d'un tel seuil signifie qu'il existe un mécanisme capable de repeupler l'interface en tensioactifs aux faibles taux d'expansion surfacique. A grande vitesse de la goutte, ce mécanisme ne serait plus suffisamment rapide pour contrebalancer les effets de l'expansion de la surface.

Dans la suite, nous discutons des différents phénomènes susceptibles de repeupler l'interface en tensioactifs pour expliquer le seuil observé. Ces phénomènes sont illustrés en Figure 4.6 et peuvent être de deux natures différentes :

- L'adsorption des tensioactifs depuis le volume qui peut être limitée ou bien par la cinétique d'adsorption, ou bien par la diffusion : au fur et à mesure que la goutte avance, les tensioactifs et les micelles contenus dans le volume de la solution sont entraînés vers la subsurface (dont l'épaisseur est $\Gamma_{cmc}/CMC \approx 3 \mu m$) proche de l'avant de la goutte par un processus d'advection-diffusion, et adsorbés dans un temps fini à l'interface. Les tensioactifs de la subsurface s'adsorbent soit immédiatement, soit l'adsorption est limitée par une barrière énergétique.
- Le transport (flux Marangoni) le long de la goutte permettant de repeupler l'avant de la goutte avec des tensioactifs transportés depuis l'arrière.

b) Mécanismes d'adsorption du tensioactif

Diffusion des tensioactifs

4.1. DYNAMIQUES INTERFACIALES À L'AVANT DE LA GOUTTE

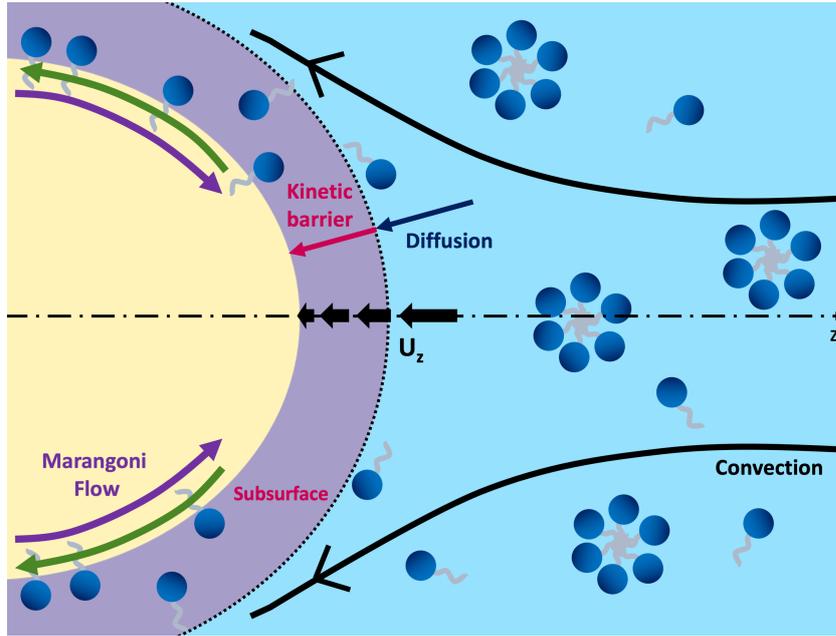


Fig. 4.6 Schéma représentant l'adsorption de tensioactifs depuis le volume vers l'interface dans le référentiel de l'interface. Flèches vertes : expansion de la surface responsable de diminution de la concentration surfacique en tensioactifs.

Tout d'abord, nous montrons ici que, si le transfert des tensioactifs du volume vers la surface était limité par le processus de diffusion, alors les variations de concentration de surface Γ_F avec le taux d'expansion \dot{A} seraient dépendantes de la concentration en tensioactif en solution. Un calcul similaire est réalisé dans la littérature mais pour des concentrations inférieures à la CMC [160]. Ici, nous considérons des concentrations c supérieures à la CMC ; c'est donc l'advection et la diffusion des micelles qui peuvent limiter le transfert à l'interface puisque la concentration en tensioactif libre (monomère) reste constante égale à CMC. Dans une description unidimensionnelle, dans le référentiel de l'interface, l'équation vérifiée par les tensioactifs agrégés en micelles, de concentration $c_M = c - CMC$, est

$$u_z \frac{\partial c_M}{\partial z} + D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} = 0 \quad (4.7)$$

où u_z est la vitesse des micelles dans le référentiel de l'interface (comme schématisé en Figure 4.6) et D_M est le coefficient de diffusion des micelles. Notons que la conservation du volume impose que dans ce référentiel, $u_z = -\dot{A}z$. La solution de l'équation (4.7) est (voir [161] pour la démonstration complète) :

$$c_M(z) = c_S + \frac{c_\infty - c_S}{\int_0^\infty e^{-\dot{A}y^2/2D_M} dy} \int_0^z e^{-\dot{A}y^2/2D_M} dy \quad (4.8)$$

où c_∞ et c_s sont respectivement les concentrations en tensioactif dans les micelles loin de

l'interface et dans la subsurface. Le flux de micelles à la surface de la goutte est donc :

$$J = D_M \frac{\partial c_M}{\partial z} = D_M (c_\infty - c_S) 2\sqrt{\frac{\dot{A}}{2\pi D_M}} \quad (4.9)$$

Si on se place arbitrairement en régime stationnaire, le flux de micelles compense la diminution de la concentration en tensioactif induite par l'expansion de la surface, c'est-à-dire $J + \Gamma_F \dot{A} = 0$, ce qui permet d'établir la relation :

$$c_s = c_\infty - \Gamma_F \sqrt{\frac{\pi \dot{A}}{2D_M}} \quad (4.10)$$

Tant qu'il y a des micelles au voisinage de l'interface ($c_s \neq 0$), la concentration surfacique reste presque constante, égale à Γ_{cmc} . La valeur critique du taux d'expansion au-dessus de laquelle une diminution de Γ_F est attendue correspond donc à une concentration micellaire nulle dans la subsurface, c'est-à-dire $c_s = 0$. Cela donne le taux d'expansion de surface critique pour la diffusion :

$$\dot{A}_c = \frac{2D_M}{\pi} \left(\frac{c - CMC}{\Gamma_{cmc}} \right)^2. \quad (4.11)$$

Avec $D_M = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la valeur du taux d'expansion surfacique critique est :

- Pour le CTAB ($CMC = 0.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $\dot{A}_c \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour $c = 5CMC$, et il présente une valeur plus de 5 fois plus élevée avec une valeur de $\dot{A}_c \approx 7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour $c = 10CMC$;
- Pour le Brij58 ($CMC = 0.0028 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $\dot{A}_c \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour $c = 10CMC$ et $\dot{A}_c \approx 8 \text{ s}^{-1}$ pour $c = 100CMC$.

Nous devrions donc obtenir non seulement un effet mesurable de la concentration en tensioactif sur le seuil \dot{A}_c , mais surtout un effet très important lié à sa nature puisque à $10CMC$ le seuil théorique présente un décalage de 5 ordres de grandeur entre le CTAB et le Brij58 (lié en partie au fait que les CMC sont très différentes). Or, nous avons montré expérimentalement que nous obtenions une valeur unique de ce taux d'expansion de surface critique indépendante de la concentration en tensioactif, qu'il soit cationique ou non ionique. Nous en concluons que la diffusion des tensioactifs ne permet pas dans notre cas d'expliquer les variations de tension de surface obtenues, mais qu'il existe un mécanisme plus rapide de repeuplement de la surface avant.

Barrière énergétique à l'adsorption

Comme nous l'avons déjà discuté au Chapitre 2, les tensioactifs cationiques comme le CTAB peuvent présenter une barrière énergétique, et donc un retard à l'adsorption. Celui-ci se caractérise par un temps d'adsorption τ . Nous allons faire l'hypothèse que ce mécanisme domine la diffusion décrite précédemment, quand bien même une barrière énergétique est habituellement un mécanisme plus lent que la diffusion (car il est sensé

4.1. DYNAMIQUES INTERFACIALES À L'AVANT DE LA GOUTTE

limiter la diffusion) et que nous avons déjà montré que la diffusion était trop lente pour expliquer les mesures dans notre cas. L'expansion de la surface de la goutte diminue la concentration de tensioactifs à l'avant, Γ_F , en dessous de sa valeur initiale Γ_{cmc} alors que l'adsorption du volume dans un temps d'adsorption fini τ s'oppose à cette baisse. Le taux de variation de la concentration de surface est alors donné par :

$$\frac{d\Gamma_F}{dt} = -\dot{A}\Gamma_F + \frac{\Gamma_{cmc} - \Gamma_F}{\tau} \quad (4.12)$$

En supposant arbitrairement qu'un état stationnaire soit atteint, nous obtenons l'expression suivante pour la concentration en surface :

$$\Gamma_F = \frac{\Gamma_{cmc}}{1 + \dot{A}\tau} \quad (4.13)$$

Or, une étude récente [132] a mis en évidence que pour le CTAB ce temps d'adsorption diminue avec l'ajout de NaCl dans la solution. D'après l'équation (4.13), la valeur seuil du taux d'expansion au-dessus duquel Γ_F devrait diminuer correspond à l'inverse du temps d'adsorption $1/\tau$. Ainsi, la valeur critique du taux d'expansion de la surface devrait augmenter avec l'ajout de sel dans la solution. Or nos mesures montrent que le taux d'expansion de surface critique est constant et ne dépend pas de la teneur en sel.

Le phénomène permettant d'expliquer la valeur unique du seuil de taux d'expansion de surface mesurée n'est donc pas l'adsorption depuis le volume, qu'elle soit limitée par la diffusion ou par une barrière énergétique. Les mécanismes de transport depuis la solution vers l'interface ne sont donc pas assez efficaces pour conduire au repeuplement de l'interface dans le cas présent. Nous considérons donc désormais le transport des tensioactifs le long de l'interface.

c) Transport le long de l'interface

Nous proposons d'étudier le cas où que le transport à l'interface par effet Marangoni compenserait la diminution de la concentration surfacique en tensioactif résultant de l'expansion de la surface, ce qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} = -\dot{A}\Gamma + \frac{2\pi\rho_F U_{Ma}\Gamma_{cmc}}{S_F} \quad (4.14)$$

où U_{int} est la vitesse du tensioactif le long de l'interface (comme illustré en Figure 4.7.b.), appelée aussi vitesse Marangoni, en réponse au gradient de tension interfaciale, prise à la base de la calotte sphérique avant. L'équation (4.14) permet de mettre en évidence que la vitesse Marangoni U_{Ma} est le paramètre limitant le repeuplement en tensioactifs de l'avant de la goutte.

Pour rendre compte du transport le long de l'interface, nous déterminons donc la vitesse de l'interface dans le référentiel du capillaire. Pour cela, nous reprenons les profils

CHAPITRE 4. DYNAMIQUES DE L'INTERFACE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

de vitesse dans l'huile et dans la phase externe établis au chapitre précédent comme illustré en Figure 4.7.a. :

— Dans l'huile, pour $0 < r < r_{cap} - h$:

$$u(r) = a_o r^2 + b_o \quad (4.15)$$

— Dans la phase externe, pour $r_{cap} - h < r < r_{cap}$:

$$u(r) = a_e (r_{cap} - r)^2 \quad (4.16)$$

où a_o , b_o et a_e sont des constantes. Nous rappelons également que la condition de non glissement à la paroi $u(r_{cap}) = 0$ donne la relation :

$$a_e = \frac{b_o + a_o h^2 - 2a_o h r_{cap} + a_o r_{cap}^2}{h^2} \quad (4.17)$$

Le débit dans la phase externe étant négligeable, le débit est par ailleurs donné par :

$$Q = Q_o = b_o \pi (h - r_{cap})^2 + \frac{1}{2} a_o \pi (h - r_{cap})^4 \quad (4.18)$$

Dans l'ensemble de cette étude, nous négligeons les effets de la viscosité interfaciale. En effet, pour une viscosité interfaciale η_s , ces effets sont mesurés par le nombre de Boussinesq qui compare la contrainte de surface $\sim \eta_s U_{int} / \rho_F (z_F - z_B)$ avec la contrainte visqueuse dans le film de lubrification $\eta_e U_{int} / h$ et est donc donné par :

$$\text{Bo} = \frac{\eta_s h}{\eta_e \rho_F (z_F - z_B)} \quad (4.19)$$

avec $\eta_s = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.m.s}$ [133], la valeur maximale du nombre Bo est 10^{-2} dans nos expériences, confirmant que la contrainte liée à la viscosité interfaciale est négligeable.

Nous pouvons alors appliquer la continuité de la contrainte à l'interface de la manière suivante :

$$\eta_e \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{(r_{cap} - h)^-} = \eta_o \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{(r_{cap} - h)^+} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} \quad (4.20)$$

ce qui donne :

$$-2a_e h \eta_e = \frac{\partial \gamma}{\partial z} + 2a_o (r_{cap} - h) \eta_o \quad (4.21)$$

En combinant les équations (4.16) — (4.21), nous obtenons la vitesse à l'interface :

$$U_{int} = u(r = r_{cap} - h) = -\frac{1}{2\eta_e} \frac{\partial \gamma}{\partial z} h + \frac{2Q\eta_o}{\pi r_{cap}^3 \eta_e} h + O(h)^2 \quad (4.22)$$

Le premier terme dans le membre de droite correspond à la vitesse Marangoni $U_{Ma} = -h/2\eta_e \partial \gamma / \partial z$, et le second à la dissipation visqueuse le long de la goutte. Comme illustré

4.1. DYNAMIQUES INTERFACIALES À L'AVANT DE LA GOUTTE

en Figure 4.7.b., il y a compétition entre l'expansion de la surface à la vitesse U_F et le repeuplement de l'interface à la vitesse U_{Ma} . Nous introduisons donc un nombre Marangoni qui compare le transport à la vitesse U_{Ma} le long de l'interface par le gradient de tension interfaciale et la convection par expansion de la surface. Il s'écrit comme le rapport entre la vitesse Marangoni U_{Ma} et la vitesse de l'avant de la goutte U_F :

$$Ma = 0.67 \frac{\partial \gamma}{\partial z} \frac{r_{cap}}{\eta_e} \frac{1}{U_F^{1/3} U_c^{2/3}} \quad (4.23)$$

où, par souci de simplicité, nous avons utilisé l'expression établie par Bretherton [27] pour l'épaisseur du film lubrifiant, $h = 1.34 r_{cap} Ca^{2/3}$. Cette expression, qui surestime l'épaisseur du film de lubrification d'environ 15% pour les plus grands nombres capillaires (lorsque $Ca \approx 2.10^{-2}$) [29], donne une bonne estimation du nombre Marangoni. Le nombre capillaire est exprimé comme $Ca = U_F/U_c$ avec $U_c = \gamma_F/\eta_e$ la vitesse capillaire. En notant L la longueur sur laquelle s'étend le gradient de tension interfaciale, nous pouvons faire l'approximation $\frac{\partial \gamma}{\partial z} \approx (\gamma_{o/w} - \gamma_{cmc})/L$. Avec $L = 500 \mu m$ et des vitesses U_F allant de 10^{-3} à $1 m.s^{-1}$, nous obtenons des nombres Marangoni allant entre 1 et 0.1. Par conséquent, aux faibles vitesses de la goutte, un écoulement Marangoni peut s'opposer à la diminution de la concentration surfacique en tensioactif. Nous décrivons cet effet en considérant que la vitesse du front est diminuée par la vitesse de Marangoni U_{Ma} et nous définissons une valeur effective pour le taux d'expansion dans lequel la vitesse est $U_F - U_{Ma}$ au lieu de U_F comme dans l'équation (4.4). Ce taux d'expansion de surface effectif s'écrit alors :

$$\dot{A}_{eff} = \frac{U_F}{\rho_F} (1 - Ma) \quad (4.24)$$

L'équation (4.24) est écrite au centre de la contraction où $r_{cap} = \rho_F$.

Aux faibles vitesses de la goutte, l'écoulement de Marangoni peut annuler les effets de l'expansion de surface alors qu'il devient négligeable aux grandes vitesses de la goutte. La vitesse de chevauchement entre les deux régimes correspond à un taux d'expansion effectif nul, c'est-à-dire à un seuil du taux d'expansion :

$$\dot{A}_{th} = \left(\frac{1}{\eta_e} \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right)^3 \frac{\rho_F^2}{U_c^2} \quad (4.25)$$

En prenant les mêmes valeurs numériques que ci-dessus pour $\frac{\partial \gamma}{\partial z}$, nous obtenons $\dot{A}_{th} \approx 8.10^{-3} s^{-1}$. Cette valeur de seuil est en excellent accord avec celle observée sur la Figure 4.5. Par ailleurs, l'équation (4.25) indique que cette valeur seuil ne doit pas dépendre des paramètres physico-chimiques du système, tels que la concentration en sel ou tensioactif, conformément à ce que nous observons. Nous discutons en Annexe B de la prédiction de l'évolution de la tension interfaciale à partir de l'équation (4.25), et nous montrons que le calcul n'est pas immédiat et dépasse le cadre de ce travail.

Au-dessus de la valeur seuil, la diminution de la concentration en tensioactif résulte

du couplage entre l'expansion de la surface et les différents phénomènes de transport du tensioactif envisagés : effet Marangoni, advection, diffusion, et adsorption depuis la solution. Sa description dépasse le cadre du présent travail.

Enfin, nos mesures mettent en évidence que la présence de tensioactifs ne modifie pas le seuil de pression pour le passage de la goutte. En effet, au seuil la vitesse est proche de zéro. Or, la tension de surface à l'avant ne varie qu'au-delà d'une certaine vitesse de la goutte et est constante aux faibles vitesses. Donc l'effet des tensioactifs ne se manifeste pas sur le seuil de passage. Par contre, à grande vitesse, nous pouvons nous attendre à une augmentation du temps de passage de la goutte car l'augmentation de la tension interfaciale à l'avant est défavorable au passage de cette dernière. Cela sera discuté plus précisément au Chapitre 7 où nous proposerons une description quantitative du seuil de passage et du temps de passage des gouttes.

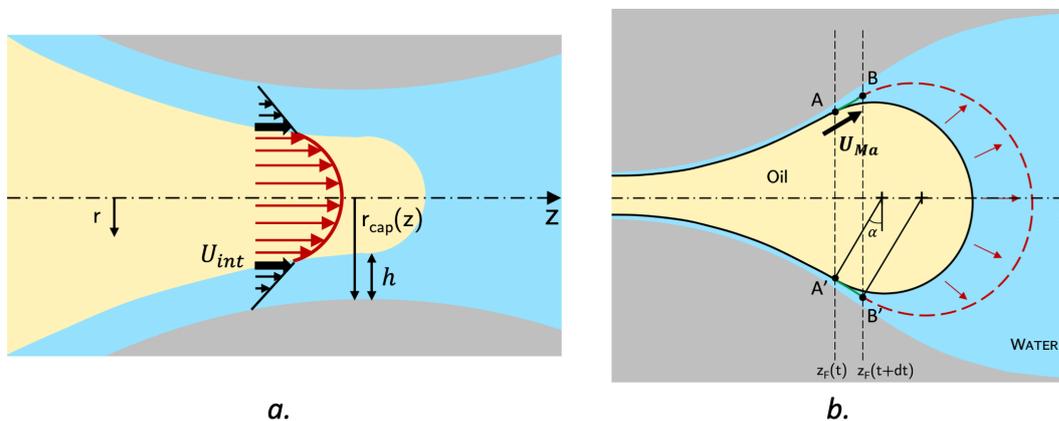


Fig. 4.7 **a.** Représentation schématique des profils de vitesse dans le film de lubrification et dans la goutte. La vitesse à l'interface de la goutte est notée U_{int} . **b.** Représentation schématique de la goutte à deux instants successifs montrant comment sa surface se dilate.

4.2 Morphologie de la ligne de contact à l'arrière de la goutte

Dans cette section, nous détaillons et expliquons la déformation de l'arrière de la goutte lorsqu'elle traverse la contraction. Nous étudions d'abord le cas d'une goutte couverte de tensioactifs, puis nous détaillons des résultats similaires pour les gouttes Pickering.

4.2.1 Gouttes couvertes de tensioactifs

a) Observations

Nous observons une évolution de la morphologie de l'arrière de la goutte lorsqu'elle passe dans la contraction, avec une inversion de sa courbure (Figure 4.8.a.). Nous choisissons de rendre compte l'évolution de la morphologie de l'arrière de la goutte à travers

4.2. MORPHOLOGIE DE LA LIGNE DE CONTACT À L'ARRIÈRE DE LA GOUTTE

la mesure de l'angle θ_B comme illustré en Figure 4.8.b. Les mesures de l'angle θ_B sont reportées sur la Figure 4.9 en fonction du nombre capillaire à l'arrière de la goutte qui s'écrit, dans le cas des tensioactifs, $Ca_B = \eta_e U_B / \gamma_{cmc}$. Nous observons que l'angle augmente avec la vitesse de la ligne de contact : il passe d'environ 10° pour les faibles nombres capillaires ($< 10^{-4}$) à 135° lorsque le nombre capillaire avoisine 10^{-1} . Aux vitesses élevées de la goutte, cela provoque ainsi une invagination à l'arrière de la goutte avec l'eau qui "rentre" dans la goutte.

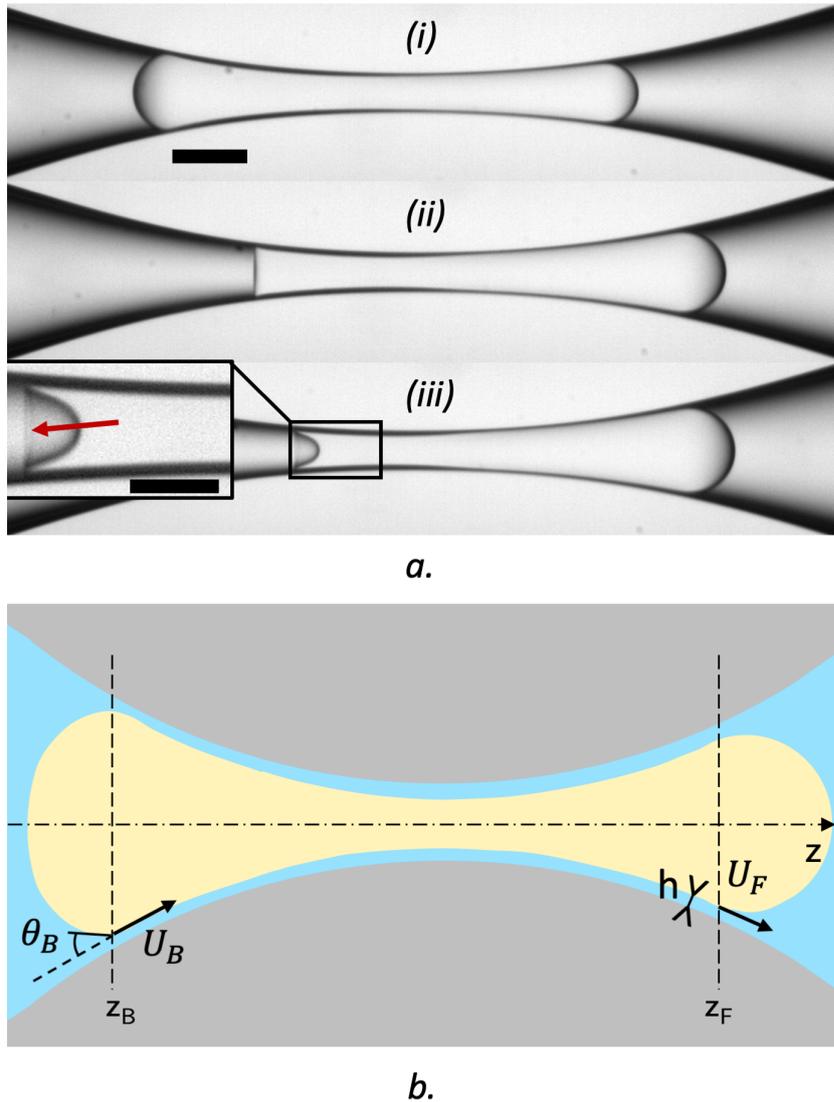


Fig. 4.8 **a.** Séquence d'images d'une goutte couverte de tensioactifs dans la contraction avec les paramètres suivants : $R = 100 \mu m$, $[CTAB] = 5 CMC$ Barres d'échelle : $100 \mu m$. (i) $t = 40 \text{ ms}$, $Ca = 3.6 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 1.16 \cdot 10^{-2}$, $\theta_B = 49^\circ$; (ii) $t = 49 \text{ ms}$, $Ca = 2.3 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 3.7 \cdot 10^{-2}$, $\theta_B = 91^\circ$; (iii) $t = 51 \text{ ms}$, $Ca = 2 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 6.2 \cdot 10^{-2}$, $\theta_B = 135^\circ$. Flèche rouge : indique que nous observons l'axisymétrie du profil de la goutte jusqu'à cet instant. **b.** Représentation schématique et définition des notations.

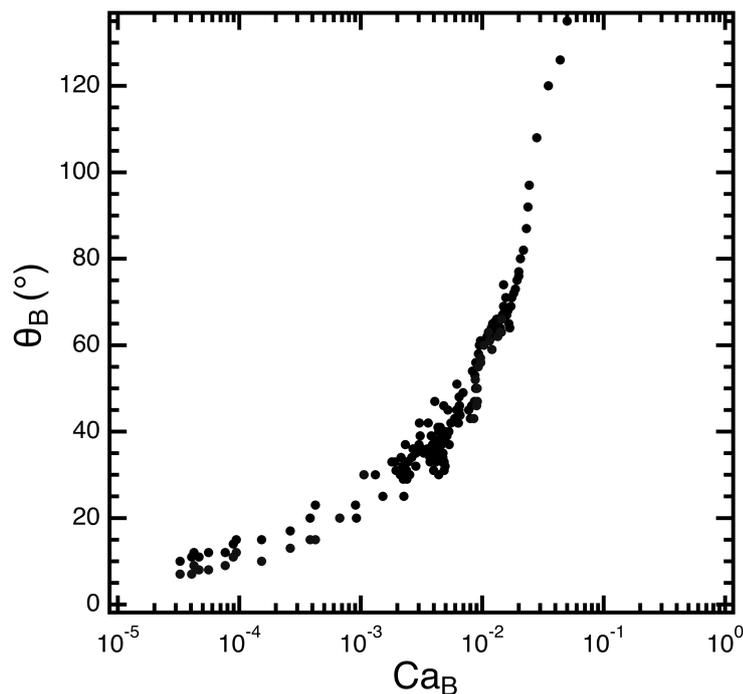


Fig. 4.9 Evolution de l'angle de contact eau-huile à l'arrière de la goutte θ_B en fonction du nombre capillaire à l'arrière de la goutte Ca_B

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que la goutte, ou plutôt l'huile, ne mouille jamais la paroi du canal : un film de lubrification d'eau reste toujours intercalé entre la goutte et la paroi. Cet angle θ_B s'apparente donc à l'angle de contact que forme un coin d'eau posé sur un film de lubrification (d'eau) avançant dans l'huile (la goutte ici). Nous allons montrer que cette analogie avec le mouillage permet de décrire l'évolution de l'angle θ_B et les formes observées à l'arrière de la goutte.

b) Interprétation

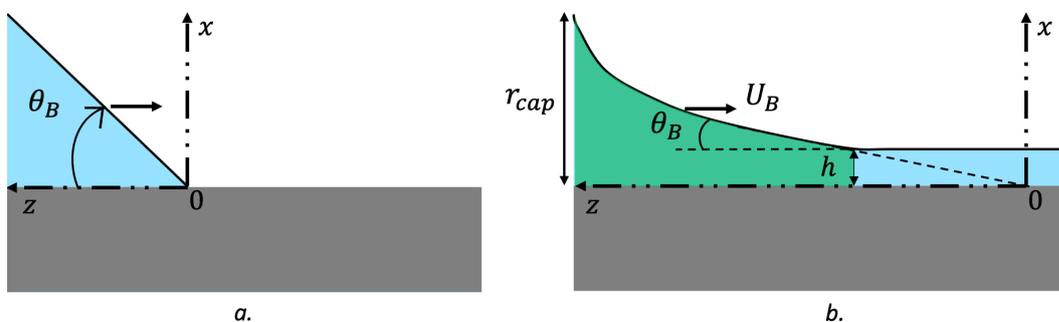


Fig. 4.10 **a.** Schéma du cas général représentant l'angle d'avancée d'un coin d'eau sur un substrat solide dans l'air. **b.** Schéma représentant l'avancée d'une ligne de contact dans le cas d'une bulle en écoulement de lubrification (film d'épaisseur h) dans un canal de rayon r_{cap} .

4.2. MORPHOLOGIE DE LA LIGNE DE CONTACT À L'ARRIÈRE DE LA GOUTTE

Dans la littérature, la dynamique d'une ligne de contact se déplaçant sur un substrat solide a été largement étudiée. Elle consiste à considérer le mouillage d'un liquide sur un substrat solide, par exemple l'étalement d'une goutte d'eau sur de la silice. Pour exposer la physique du problème, nous considérons dans un premier temps le cas simple d'un coin d'eau avançant à une vitesse U_B dans l'air sur un substrat solide sec avec lequel il forme un angle d'avancée θ_B (schéma en Figure 4.10.a.). Dans un second temps, nous détaillons le modèle exact qui s'applique dans notre cas à deux liquides.

En reprenant la description de De Gennes, l'avancée de la ligne de contact résulte d'un équilibre entre [170, 171] :

1. Une force motrice résultant du gain d'énergie surfacique, et qui génère un travail :

$$\gamma (\cos \theta_e - \cos \theta_B) U_B \quad (4.26)$$

où γ désigne ici la tension interfaciale eau-air, θ_e l'angle au repos et θ_B l'angle dynamique.

2. La dissipation visqueuse intégrée sur l'ensemble du coin d'eau :

$$\frac{3\eta_e U_B^2}{\theta_B} \int_0^\infty \frac{dz}{z} \quad (4.27)$$

où η_e est la viscosité de l'eau ici. L'intégrale fait apparaître une divergence de l'énergie, ce qui est physiquement impossible. Une longueur de coupure aux petits z ($L_c \sim$ taille moléculaire dans le cas du mouillage) est alors introduite et la borne supérieure est remplacée par la taille L de la goutte.

En faisant l'approximation des petits angles ($\cos \theta_B \approx 1 - \theta_B^2/2$), une relation reliant l'angle et la vitesse d'avancée de la ligne de contact est obtenue :

$$\theta_B^3 = \theta_e^3 + 6C a_B \ln \left(\frac{L}{L_c} \right) \quad (4.28)$$

où $C a_B = \eta_e U_B / \gamma$ correspond au nombre capillaire.

Par ailleurs, nous pouvons réaliser un calcul similaire pour le cas d'une bulle en écoulement de lubrification dans un canal de section r_{cap} rempli d'eau (situation illustrée et annotée en Figure 4.10.b.). Nous faisons toujours l'hypothèse d'une faible variation angulaire θ_B avec z près de la ligne de contact. Il suffit alors de :

1. Choisir $\theta_e = 0$ car le coin d'eau ne repose pas sur un substrat solide sec, mais sur un film liquide d'épaisseur h avec lequel elle est immiscible comme illustré sur le schéma en Figure 4.10.b.,
2. Changer les bornes d'intégration pour la dissipation visqueuse qui s'exerce dans la zone verte dans le coin d'eau sur le schéma en Figure 4.10.b. :

$$3\eta_e U_B^2 \int_{h/\theta_B}^{r_{cap}/\theta_B} \frac{dz}{z\theta_B} \quad (4.29)$$

En régime de lubrification, l'expression (4.28) devient ainsi :

$$\theta_B^3 = 6Ca_B \ln \left(\frac{r_{cap}}{h} \right) \quad (4.30)$$

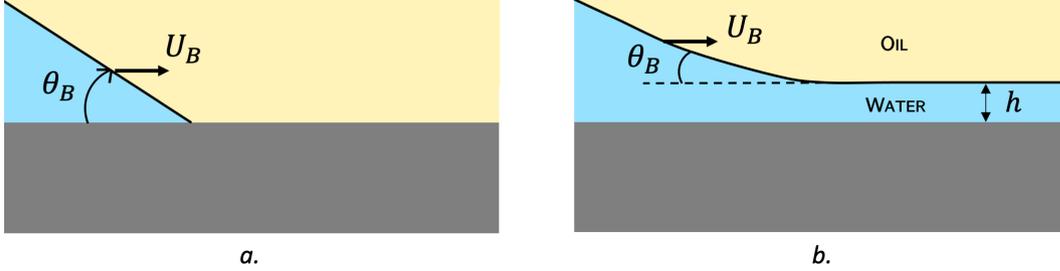


Fig. 4.11 **a.** Schéma représentant l'avancée d'un coin d'eau dans l'huile sur un substrat solide. **b.** Schéma représentant l'angle d'avancée d'un coin d'eau sur un film d'eau d'épaisseur h .

Dans ce qui suit, nous allons considérer le comportement à l'arrière de nos gouttes d'huile comme des coins d'eau avançant dans l'huile et posés sur un film d'eau. Nous revenons à présent au cas d'un coin d'eau qui avance dans l'huile comme illustré en Figure 4.11.a. Dans le cas à deux liquides, la dissipation visqueuse se fait dans les deux liquides (potentiellement). Cox [172, 173] a résolu l'équation de Stokes dans l'hypothèse d'une faible variation angulaire θ_B avec z près de la ligne de contact. Il a ainsi proposé une expression permettant de relier la vitesse U_B (ou le nombre capillaire Ca_B), l'angle de contact θ_B , et le rapport des viscosités ε de la phase qui recule (η_h pour l'huile dans notre cas) et de celle qui avance (η_e pour l'eau). En considérant un angle d'équilibre nul $\theta_e = 0$, elle s'écrit :

$$g(\theta_B, \varepsilon = \frac{\eta_h}{\eta_e}) = Ca_B \ln \left(\frac{r_{cap}}{h} \right) \quad (4.31)$$

où la fonction g est une intégrale complexe donnée dans [173] que nous calculons numériquement.

Pour le cas présent d'une goutte de dodécane dans l'eau, $\eta_h = 1.345 \text{ mPa.s}$ et $\eta_e = 0.89 \text{ mPa.s}$, ce qui donne $\varepsilon = 1.5$. $Ca_B = \eta_e U_B / \gamma_B$ correspond au nombre capillaire pris à l'arrière de la goutte dans nos expériences avec toujours $\gamma_B = \gamma_{cmc}$. L'équation (4.31) est valable quel que soit l'angle θ_B de 0° à 180° .

Dans nos expériences, une épaisseur $h \sim 1 \mu\text{m}$ pour le film de lubrification est une bonne approximation. Le rayon à l'arrière de la goutte vaut $r_{cap}(z_B) = 150 \mu\text{m}$. Nous obtenons donc un paramètre $\ln(r_{cap}/h)$ de l'ordre de 5. Cela permet de simplifier la relation (4.31) :

$$g(\theta_B, \varepsilon = 1.5) \approx 5Ca_B \quad (4.32)$$

Notons que comme h est dans un \log , l'erreur sur h a peu d'importance.

Pour calculer $g(\theta_B, \varepsilon = 1.5)$, nous réalisons une intégration numérique sur les angles θ_B . Ce calcul correspond à la courbe rouge sur la Figure 4.12 où nous traçons θ_B en fonction de

4.2. MORPHOLOGIE DE LA LIGNE DE CONTACT À L'ARRIÈRE DE LA GOUTTE

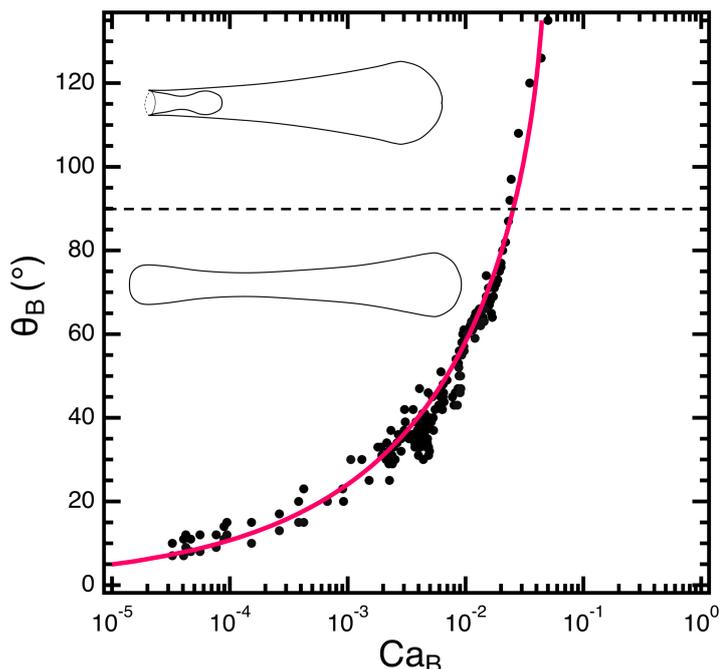


Fig. 4.12 Évolution de l'angle de raccord à l'arrière θ_B en fonction du nombre capillaire à l'arrière Ca_B pour une goutte couverte de CTAB avec une concentration en volume de 5CMC. Deux régimes identifiés et séparés par la ligne horizontale en pointillés : inversion de la courbure à partir de $\theta_B > 90^\circ$. Courbe rouge : équation (4.32) avec $\ln(r_{cap}(z_B)/h) = 5$. Mesures d'angles réalisées sur plusieurs séquences d'images (plusieurs point pour une même séquence).

Ca_B . Celle-ci se superpose aux mesures des angles que nous avons réalisées optiquement sur les séquences d'images, sans aucun paramètre ajustable, en prenant $\ln(r_{cap}/h) = 5$. L'équation (4.32) prédit très bien l'augmentation de l'angle θ_B avec le nombre capillaire Ca_B .

Nous venons par ailleurs de mettre en évidence que les variations de l'épaisseur du film de lubrification h au cours des expériences ont une influence négligeable sur l'évolution de l'angle d'avancée θ_B puisque prendre une valeur constante suffit à décrire correctement nos données. Ce paramètre a une influence relativement faible sur la morphologie de la ligne de contact. Celle-ci dépend essentiellement de la dissipation visqueuse dans le coin d'eau. Nous le mettons davantage en évidence au paragraphe suivant en faisant varier la viscosité de la phase aqueuse.

c) Influence de la viscosité

Pour mettre en évidence que le rapport de viscosité entre les deux phases a une influence sur l'avancée de la ligne de contact, nous augmentons la viscosité de la phase qui avance (phase externe) d'un facteur 10 en ajoutant de la maltodextrine DE2 à 15wt% dans la phase aqueuse, changeant la viscosité de la phase externe de $\eta_e = 0.89 \text{ mPa.s}$ à $\eta_e = 8.9 \text{ mPa.s}$. Les mesures d'angle correspondantes sont présentées en Figure 4.13. (triangles

bleus). Nous observons que diminuer ε d'un facteur 10 retarde l'augmentation de l'angle θ_B à des nombres capillaires Ca_B plus grands. La courbe verte qui correspond à l'équation (4.32) avec $\varepsilon = 0.15$ se superpose aux données expérimentales. Cela vient confirmer non seulement que le modèle prend correctement en compte l'influence du rapport de viscosité, mais aussi que $\ln(r_{cap}/h) = 5$ est un très bon ordre de grandeur dans notre cas.

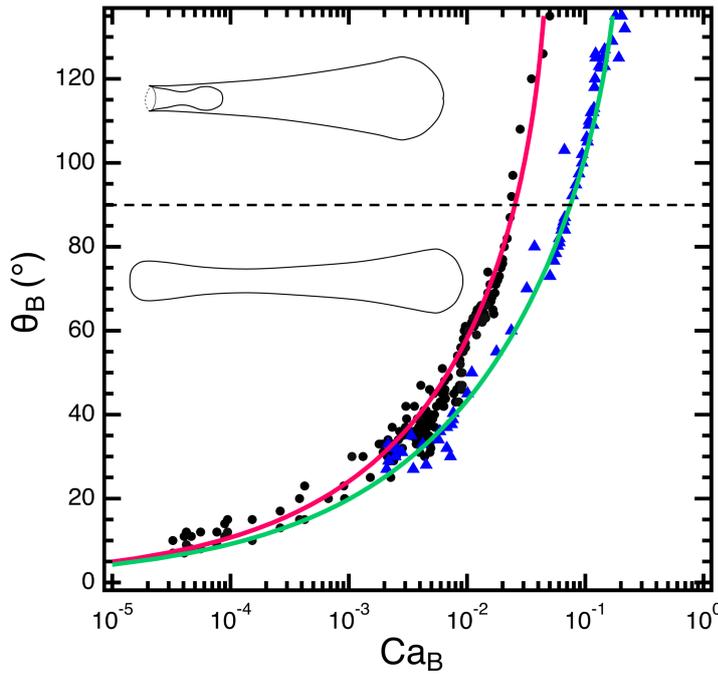


Fig. 4.13 Évolution de l'angle de raccord à l'arrière θ_B en fonction du nombre capillaire à l'arrière Ca_B pour une goutte couverte de CTAB avec une concentration en volume de 5CMC. Ronds noirs : $\eta_e = 0.89 \text{ mPa.s}$; triangles bleus : $\eta_e = 8.9 \text{ mPa.s}$; traits pleins : équation (4.32) avec $\eta_e = 0.89 \text{ mPa.s}$ pour l'eau (rouge), et avec $\eta_e = 8.9 \text{ mPa.s}$ pour le mélange eau/DE2 (vert).

Dans la suite, nous montrons que le modèle hydrodynamique détaillé ci-dessus s'applique également au cas de gouttes Pickering.

4.2.2 Gouttes couvertes de particules

Nous réalisons la même analyse pour des gouttes Pickering. Nous présentons en Figure 4.14 une séquence d'images obtenues pour une goutte Pickering passant dans la contraction dans un cas sans mouillage où le film de lubrification est maintenu. De même que pour une goutte couverte de tensioactifs, la morphologie de l'arrière de la goutte évolue au cours de son passage dans la contraction. Plus précisément, l'angle θ_B mesuré à l'arrière augmente globalement à mesure que l'arrière de la goutte se rapproche du centre de la contraction. A partir de la Figure 4.14(vi), l'angle θ_B devient plus grand que 90° et la présence de particules empêche la visualisation précise de la forme l'arrière de la goutte, et ainsi de l'angle θ_B . Nous observons néanmoins une inversion de la courbure sur (vi) et (vii) comme

4.2. MORPHOLOGIE DE LA LIGNE DE CONTACT À L'ARRIÈRE DE LA GOUTTE

en présence de tensioactifs.

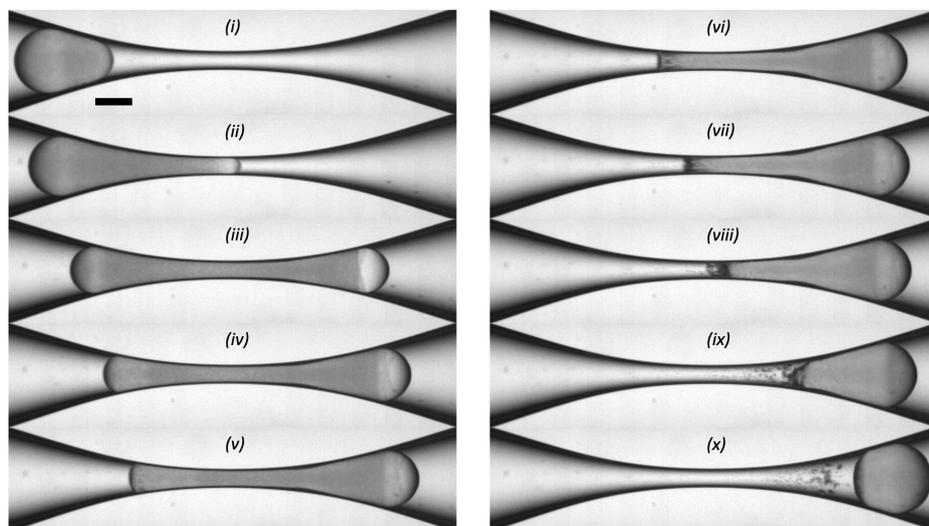


Fig. 4.14 Séquence d'images d'une goutte Pickering dans la contraction. $R = 135 \mu\text{m}$. Barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$. **(i)** $t = 21 \text{ ms}$, $Ca = 3.76 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 1.5 \cdot 10^{-3}$, $\theta_B = 28^\circ$; **(ii)** $t = 22.3 \text{ ms}$, $Ca = 1.75 \cdot 10^{-2}$, $Ca_B = 9.83 \cdot 10^{-4}$, $\theta_B = 20^\circ$; **(iii)** $t = 25.7 \text{ ms}$, $Ca = 2.3 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 6.12 \cdot 10^{-3}$, $\theta_B = 52^\circ$; **(iv)** $t = 27 \text{ ms}$, $Ca = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 5.68 \cdot 10^{-3}$, $\theta_B = 60^\circ$; **(v)** $t = 27.6 \text{ ms}$, $Ca = 2.1 \cdot 10^{-3}$, $Ca_B = 2 \cdot 10^{-2}$, $\theta_B = 77^\circ$; **(vi)** $t = 28.2 \text{ ms}$, $Ca = 1.9 \cdot 10^{-3}$, **(vii)** $t = 28.4 \text{ ms}$, $Ca = 2 \cdot 10^{-3}$; **(viii)** $t = 28.6 \text{ ms}$, $Ca = 2.1 \cdot 10^{-3}$; **(ix)** $t = 29.3 \text{ ms}$, $Ca = 2.1 \cdot 10^{-3}$; **(x)** $t = 30.7 \text{ ms}$, $Ca = 2 \cdot 10^{-3}$. A partir de la photographie (vi) : arrière de la goutte trop déformé pour réaliser les mesures.

A la différence des tensioactifs où la tension interfaciale est constante à l'arrière de la goutte (égale à celle à la CMC), celle-ci varie dans le cas des Pickering à cause de l'accumulation des particules à l'arrière de la goutte. Cet effet sera détaillé au Chapitre 5 ainsi qu'une description de la mesure de cette tension interfaciale γ_B . Nous prenons en compte ces variations dans le nombre capillaire mesuré à l'arrière de la goutte, Ca_B . La Figure 4.15 présente les mesures de l'angle θ_B , de la vitesse à l'arrière U_B , de la tension interfaciale à l'arrière γ_B et du nombre capillaire à l'arrière Ca_B pour l'expérience correspondant à la séquence d'images en Figure 4.14 entre les images (i) et (vi). L'angle diminue d'abord légèrement puis augmente avec le temps. La vitesse suit une progression similaire, tandis que la tension interfaciale diminue d'un facteur environ égal à 2. Nous constatons que sur une seule expérience comme celle-ci, nous balayons des nombres capillaires Ca_B s'étalant sur deux ordres de grandeur (sur la partie où nous pouvons mesurer l'angle), de $3 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-2}$, et également une large gamme d'angles, de 15° à 90° .

Enfin, la Figure 4.16 présente l'évolution de l'angle de contact θ_B à l'arrière d'une goutte Pickering en fonction du nombre capillaire Ca_B . Dans cette représentation, les "accidents" et variations non monotones sur les valeurs expérimentales de θ_B et Ca_B sont remarquablement lissés. La courbe rouge correspond au calcul réalisé avec l'équation (4.32) avec le même rapport de viscosité que dans le cas des tensioactifs, c'est-à-dire $\varepsilon = 1.5$.

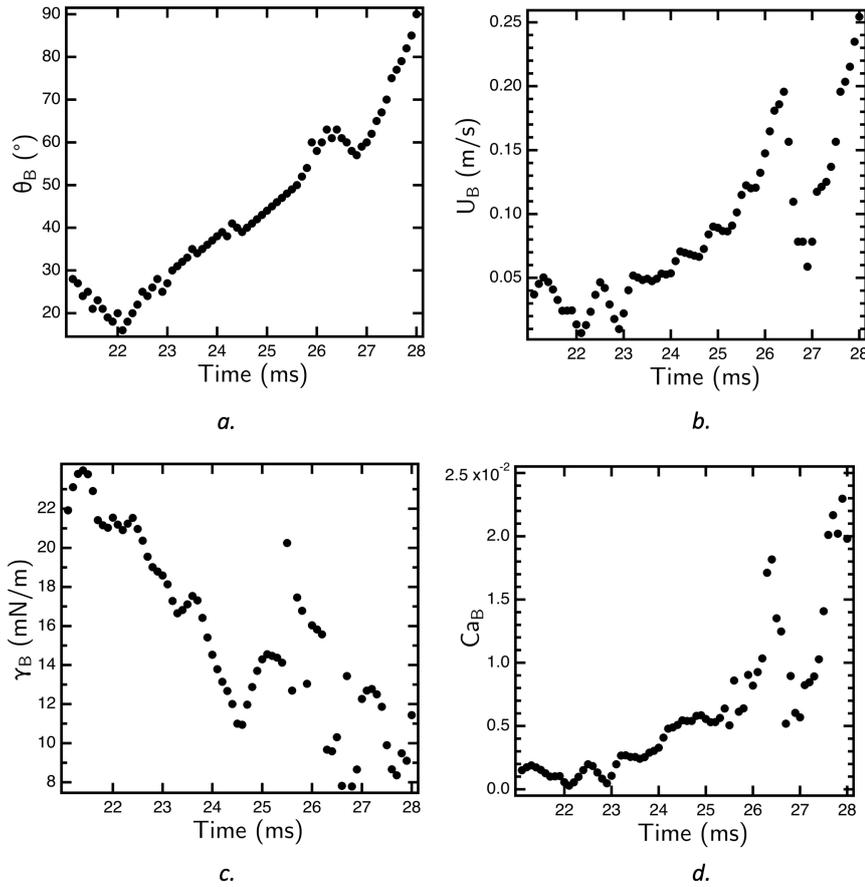


Fig. 4.15 *Mesure des différents paramètres variant au cours de l'expérience à l'arrière de la goutte en fonction du temps pour une goutte Pickering dans la contraction. Les données correspondent à une seule séquence d'images. a. Angle θ_B ; b. Vitesse U_B ; c. Tension interfaciale γ_B . d. Nombre capillaire Ca_B .*

Nous constatons que sur la gamme d'angles accessibles, les données sont encore une fois très bien décrites par ce calcul.

Il est remarquable de constater que les gouttes Pickering se comportent de la même façon que les gouttes couvertes de tensioactifs. La seule influence des particules est de provoquer des variations de tension interfaciale à l'arrière de la goutte, ce que notre modèle permet en compte.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'écoulement de gouttes couvertes de tensioactif dans une contraction. Nous avons dans un premier temps mis en évidence les variations de tension interfaciale qui ont lieu à l'avant de la goutte et qui en modifient l'écoulement. Plus précisément, nous avons observé que la tension interfaciale à l'avant de la goutte augmente au-delà d'un seuil en vitesse. Nous avons vu que cette augmentation est due à deux effets antagonistes : l'expansion de la surface et le transport des tensioactifs le long de

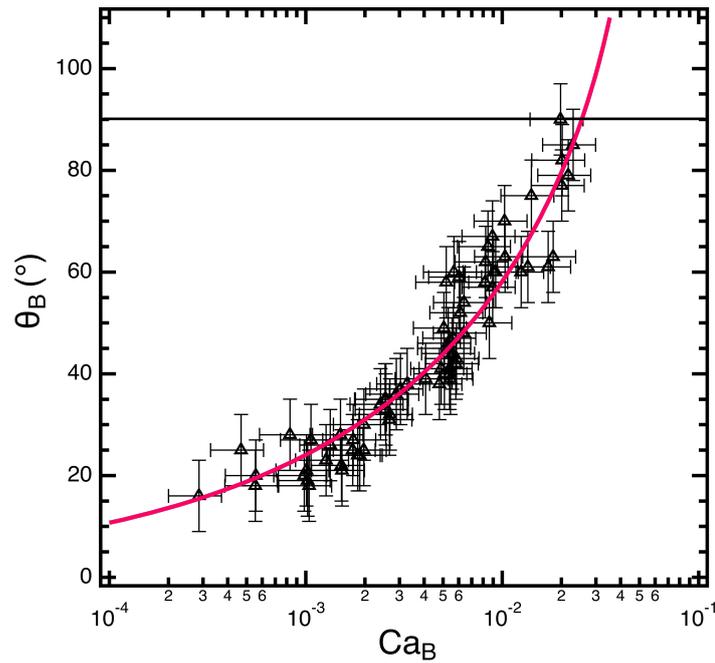


Fig. 4.16 Évolution de l'angle de raccord à l'arrière θ_B en fonction du nombre capillaire à l'arrière Ca_B pour une goutte Pickering couverte de particules de rayon $r_s = 750$ nm. Pas de mesure optique de θ_B possible au-delà de 90° . Courbe rouge : équation (4.32) $\varepsilon = 1.5$. Mesures d'angles réalisées sur une seule séquence d'images correspondant à celle présentée en Figure 4.14.

l'interface par un effet Marangoni. Lorsqu'ils se compensent, la concentration surfacique en tensioactif reste constante. Nous avons pu modéliser ce seuil (dont la valeur est $\dot{A}_c \approx 8.10^3$ s^{-1}).

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à la forme de l'arrière de la goutte, dont la courbure s'inverse, jusqu'à un jet entrant d'eau dans la goutte. Nous avons montré que l'inversion de la courbure de l'arrière de gouttes d'huile couvertes de tensioactifs ou de particules solides traversant une contraction peut être décrite par un modèle de mouillage où le substrat est le film de lubrification intercalé entre la goutte et la paroi, avec un angle d'équilibre nul entre la phase qui avance et ce film, constitué du même liquide. Il est remarquable que ce modèle simple s'applique au cas des gouttes de Pickering, moyennant une mesure indépendante de la tension interfaciale à l'arrière de la goutte dans ce cas.

Nous nous sommes limité au cas où l'arrière de la goutte est axisymétrique dans ce chapitre. En Annexe C, nous mettons en évidence la saturation de l'angle θ_B à une valeur de 135° , ainsi que la formation de pointes à l'arrière de la goutte au-delà d'un nombre capillaire $Ca_B = 5.10^{-2}$ lorsque $\varepsilon = 1.5$ comme présenté en Figure 4.17. La modélisation de ce cas de Figure implique de modéliser la morphologie de la ligne de contact qui devient extrêmement complexe et asymétrique, ce qui va au-delà du travail réalisé dans cette thèse.

Enfin, nous avons mis en évidence un comportement similaire pour les gouttes Pickering. La différence majeure résulte dans le fait qu'il faille prendre en compte les variations

CHAPITRE 4. DYNAMIQUES DE L'INTERFACE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

de tension interfaciale à l'arrière de la goutte. Celles-ci résultent de la dynamique interfaciale et de l'accumulation des particules à l'arrière de la goutte. Ainsi, dans le cas des gouttes Pickering, les dynamiques interfaciales qui ont lieu à l'avant et le long de la goutte ont une influence sur la morphologie de l'arrière de la goutte puisqu'elles y font varier la tension interfaciale.

L'objet du prochain chapitre est d'étudier l'écoulement de gouttes Pickering dans la contraction. Nous décrivons notamment les différents régimes d'écoulement de ces gouttes dans la contraction et nous montrons que la mesure de la tension interfaciale à l'arrière de la goutte est l'un des paramètres clés permettant de décrire le comportement du système.

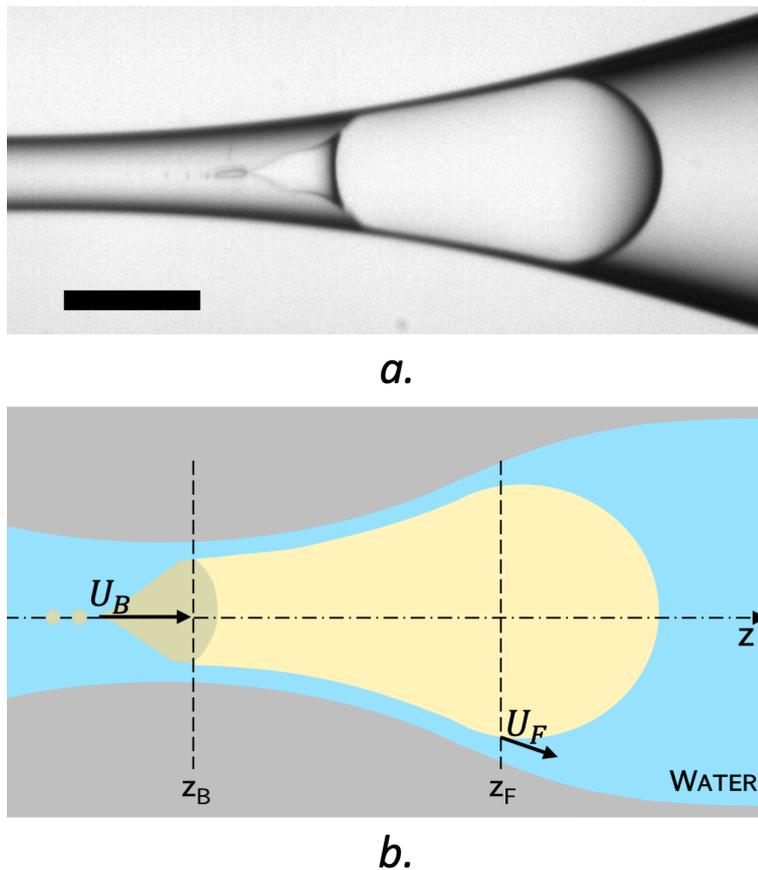


Fig. 4.17 **a.** Image d'une goutte couverte de tensioactifs dont l'arrière est en $z_B = 0$. Formation d'une pointe et tip-streaming. Barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$. **b.** Schéma de principe associé.

Chapitre 5

Régimes d'écoulement d'une goutte couverte de particules

Nous étudions à présent l'écoulement de gouttes couvertes de particules dans la contraction. Nous faisons varier des paramètres tels que le rayon des particules, la vitesse de l'avant de la goutte et la viscosité de la phase externe. Nous montrons que l'écoulement de la goutte est entièrement déterminé par deux paramètres : le nombre capillaire Ca qui fixe l'épaisseur du film de lubrification, et le rayon des particules r_s (relativement à l'épaisseur h du film de lubrification). Nous mettons alors en évidence trois régimes d'écoulement de la goutte. Tout d'abord, nous explorons un régime lubrifiant visqueux lorsque $h > r_s$. Puis, nous montrons que la goutte entre dans un régime de frottement lorsque $h < r_s$. Enfin, nous montrons que le mouillage se produit systématiquement en-dessous d'un nombre capillaire critique Ca^* indépendamment de la valeur de r_s ¹.

5.1 Écoulement de la goutte en présence d'un film de lubrification

5.1.1 Introduction

Nous avons mis en évidence au Chapitre 3 la complexité de l'écoulement d'une goutte Pickering dans une contraction. Nous avons en outre montré que l'avant de la goutte se dépeuple en particules et que l'expansion surfacique de la goutte génère des gradients de concentration en particules.

Dans ce chapitre, nous invitons ainsi le lecteur à garder en tête le schéma en Figure 5.1 qui représente l'évolution de la tension de surface (et son pendant, la pression de surface définie par $\pi = \gamma_{o/w} - \gamma$) d'une interface couverte de particules en fonction de la fraction surfacique occupée par les billes. Nous rappelons ainsi que tant qu'il n'y a pas

1. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que nous avons montré au Chapitre 2 que les particules de $r_s = 125 \text{ nm}$ ne sont pas visibles. Nos analyses de la première section reposant sur la mesure de la vitesse interfaciale, nous discutons le cas de ces points uniquement en fin de chapitre.

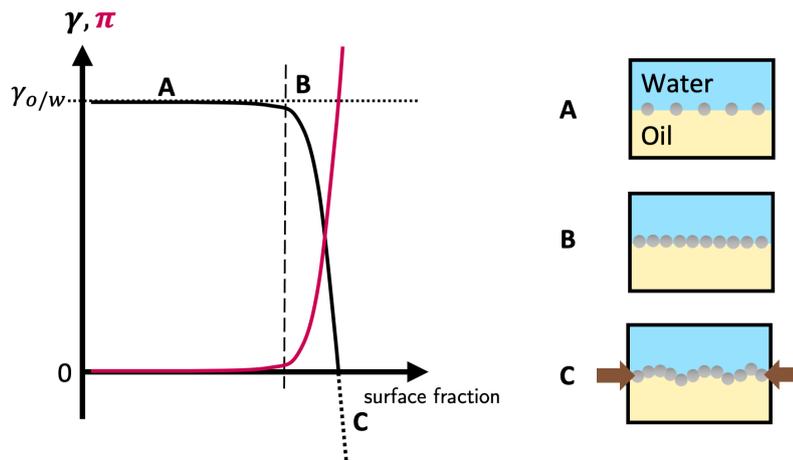


Fig. 5.1 Représentation schématique de l'évolution de la tension interfaciale et de la pression de surface pour une interface couverte de particules soumise à compression.

d'interactions interparticulaires, la pression de surface est nulle. En conséquence, la tension interfaciale reste égale à celle de l'interface nue $\gamma_{o/w}$. En revanche, lorsque les particules peuplent suffisamment l'interface pour former un réseau percolant, la pression de surface augmente avec la fraction surfacique. La tension interfaciale décroît donc rapidement. Nous pouvons ainsi nous attendre à une diminution de la tension interfaciale dans des zones où les particules s'accumulent à la surface de la goutte, et à l'inverse une tension interfaciale constante dans les zones dépeuplées en particules.

5.1.2 Débit et tension interfaciale

La Figure 5.2.a. présente différentes images d'une goutte Pickering passant dans une contraction à trois instants clés, et la Figure 5.2.b. propose la mesure de débit associée en fonction de la position de l'avant de la goutte z_F . L'image (i) montre la goutte qui entre dans la contraction. Puis la surface de la goutte se dilate jusqu'à un maximum correspondant à la situation en image (iii) où le centre de masse de la goutte est au centre de la contraction $z_G = 0$. Comme expliqué au Chapitre 3, le minimum de débit est atteint lorsque l'avant de la goutte est au centre de la contraction défini par la position $z_F = 0$ (image (ii)).

La différence de nuances de gris entre l'apex avant (blanc) et le reste de la goutte (gris) sur l'image (ii) de la Figure 5.2.a. (indiqué par les deux flèches vertes) montre qu'une interface eau-huile nue se forme au niveau de l'avant de la goutte. L'image (iii) montre que cette interface reste nue au moins jusqu'à ce que le centre de gravité de la goutte passe au centre de la contraction. Comme souligné plus haut, la surface de la goutte est initialement presque saturée de particules. Dès que la goutte entre dans la contraction, sa surface se dilate entraînant une diminution de la densité des particules à l'interface. Toutes ces observations indiquent que la partie avant de la goutte passe de la situation B

5.1. ÉCOULEMENT DE LA GOUTTE EN PRÉSENCE D'UN FILM DE LUBRIFICATION

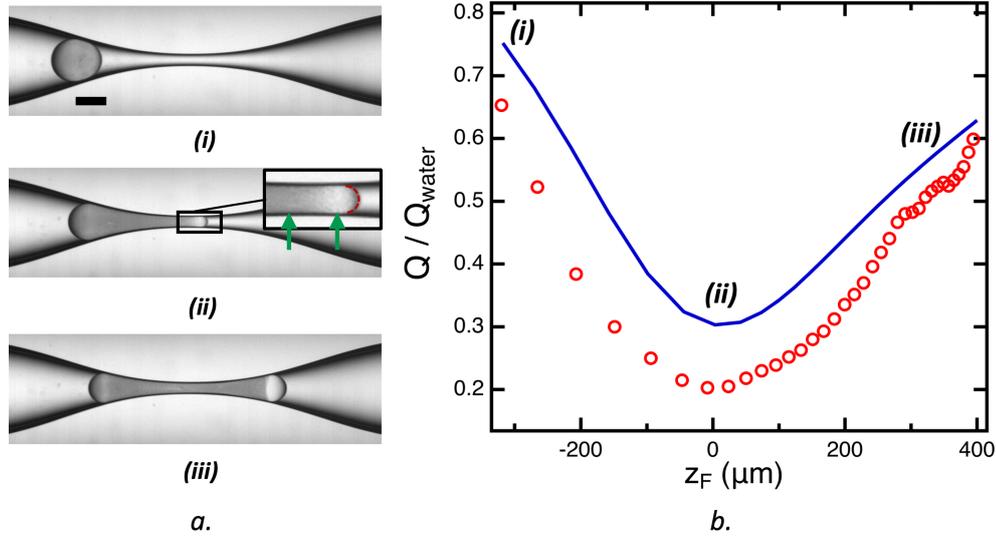


Fig. 5.2 **(a)** Images des positions clés d'une goutte Pickering passant dans une contraction à trois instants remarquables. $R = 129 \mu\text{m}$ et $\Delta P = 2699 \pm 20 \text{ Pa}$. (i) Goutte à l'entrée de la contraction. Barre d'échelle : $100 \mu\text{m}$. (ii) Interface avant au centre de la contraction, $z_F = 0$; Dans l'insert : flèches vertes indiquant la différence de contraste, et demi-cercle rouge à l'avant pour mettre en évidence la sphéricité de l'apex. (iii) Goutte au centre de la contraction, $z_G = 0$. **(b.)** Débit normalisé de la goutte en fonction de la position de l'avant de la goutte, z_F . Symboles : données expérimentales. Courbe bleue : équation (5.2) avec $\gamma_B = \gamma_F = \gamma_{o/w}$.

à A sur la Figure 5.1. Ainsi, nous supposons toujours que la tension interfaciale avant est égale à la tension interfaciale d'une interface eau-huile nue $\gamma_F = \gamma_{o/w}$. En revanche, les particules s'accumulent à l'arrière de la goutte, et la tension interfaciale γ_B devrait en conséquence devenir inférieure à $\gamma_{o/w}$, correspondant à une évolution de la situation B vers la situation C sur la Figure 5.1.

L'insert sur l'image (ii) de la Figure 5.2.a. montre également que le contraste entre la paroi du canal et la surface de la goutte est uniforme (de couleur noire) le long de la goutte. L'angle de raccord entre la calotte avant de la goutte et la paroi du canal est nul. Ces observations mettent en évidence la présence d'un film de lubrification comme nous l'avons déjà détaillé au Chapitre 3. Le demi-cercle en pointillés rouges à l'avant de la goutte indique que cette interface est une calotte sphérique. Notons par ailleurs que la partie centrale du canal, correspondant à toute la portion agrandie dans l'insert de l'image (ii) de la Figure 5.2.a., présente un rayon quasiment constant et égale à $r_{cap}(z = 0) = 25 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, nous proposons de faire l'hypothèse que dans cette portion centrale de la contraction, la loi établie par Bretherton (dans le cas d'un canal de section constante) [27] pour l'épaisseur du film de lubrification est valide :

$$h = 1.34r_{cap}Ca^{2/3} \quad (5.1)$$

CHAPITRE 5. RÉGIMES D'ÉCOULEMENT D'UNE GOUTTE COUVERTE DE PARTICULES

avec Ca le nombre capillaire pris en z_F . Nous discuterons la validité de cette hypothèse en conclusion de ce chapitre.

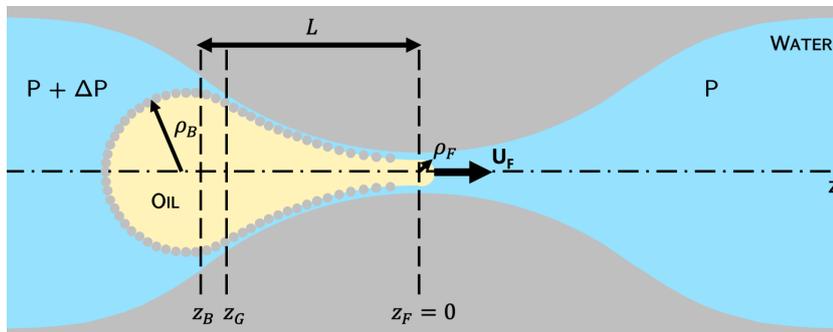


Fig. 5.3 Schéma de principe illustrant la goutte à la position $z_F = 0$. Définition des notations.

Nous montrons dans ce qui suit que les hypothèses précédentes (notamment concernant la tension interfaciale à l'avant) permettent de déduire la tension interfaciale à l'arrière de la goutte. Nous rappelons que nous avons montré au Chapitre 3 que l'écoulement dans le film de lubrification est négligeable et que le débit de la goutte correspond au débit total dans la contraction. Son expression générale est donnée par :

$$Q = \frac{1}{\Psi} \left(\Delta P + \frac{2\gamma_B}{\rho_B} - \frac{2\gamma_{o/w}}{\rho_F} \right) \quad (5.2)$$

où Ψ est la résistance hydrodynamique en présence d'une goutte calculée avec l'équation (3.9), ΔP le gradient de pression imposée au niveau de la contraction, ρ_F et ρ_B les rayons de courbure à l'avant et à l'arrière de la goutte respectivement, et γ_B la tension interfaciale à l'arrière. La situation considérée est résumée sur le schéma de la Figure 5.3.

La Figure 5.2.b. montre le débit mesuré Q en fonction de la position de l'avant de la goutte z_F . Le débit est normalisé par celui sans goutte dans la contraction (c'est-à-dire avec de l'eau uniquement) à la même différence de pression imposée ΔP . Ici encore, le débit minimum est observé lorsque l'avant de la goutte est au centre de la contraction, correspondant au cas de l'image (ii). La courbe pleine bleue correspond au débit prédit par l'équation (5.2). Toutes les quantités apparaissant dans l'équation (5.2) sont soit mesurées soit connues, sauf la tension interfaciale à l'arrière qui n'est a priori pas connue car la concentration en particules est grande mais inconnue. La courbe expérimentale se situe toujours sous la courbe calculée pour $\gamma_B = \gamma_{o/w}$ sur la Figure 5.2.b., quelle que soit la position de la goutte. Nous en déduisons ainsi que $\gamma_B < \gamma_{o/w}$, ce qui se traduit par la présence d'une pression de surface positive $\pi_B > 0$.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrons uniquement sur la position $z_F = 0$ car celle-ci conditionne le passage de la goutte. Nous avons de plus fait l'hypothèse que l'épaisseur du film de lubrification y est connue et correctement décrite par les calculs de Bretherton [27] : cette hypothèse est plus délicate dans les parties fortement convergente

5.1. ÉCOULEMENT DE LA GOUTTE EN PRÉSENCE D'UN FILM DE LUBRIFICATION

et divergente du canal.

En comparant le minimum de débit calculé avec l'équation (5.2) au débit expérimental, nous avons déterminé la tension interfaciale inconnue à l'arrière de la goutte γ_B et donc la pression de surface à l'arrière $\pi_B = \gamma_{o/w} - \gamma_B$. Plus précisément, pour chaque ΔP , la pression de surface à l'arrière a été calculée à partir du minimum débit en utilisant la relation (5.2) :

$$\pi_B = \gamma_{o/w} - \frac{\rho_B}{2} \left(\Psi Q - \Delta P + \frac{2\gamma_{o/w}}{\rho_F} \right) \quad (5.3)$$

Tous les paramètres de l'équation (5.3) sont soit connus (ΔP , Ψ , $\gamma_{o/w}$), soit mesurés par analyse d'images (ρ_F , ρ_B , Q). Outre le fait que la mesure en $z_F = 0$ présente un intérêt certain sur le plan physique (condition de bouchage, validité de l'expression de l'épaisseur du film de lubrification), nous avons montré en section 4.1.1 du Chapitre 4 qu'elle correspond à la position où l'incertitude sur la mesure de la tension interfaciale est la plus faible dans le cas des tensioactifs. Nous pouvons répéter le même raisonnement ici en évaluant les termes de la parenthèse du membre de droite de l'équation (5.3) pour nous convaincre que c'est également le cas pour les Pickering. La pression est variée de $1200 \pm 1.7\%$ Pa à $5000 \pm 0.4\%$ Pa. Au minimum de débit, le terme de tension interfaciale vaut $3090 \pm 1.6\%$ Pa. Ici encore, la source principale d'incertitude est donc le terme ΨQ , et comme pour les gouttes couvertes de tensioactifs, nous obtenons une incertitude de mesure inférieure à 20% de la valeur de la tension interfaciale mesurée à l'arrière.

La Figure 5.4 présente les mesures de pression de surface obtenues avec l'équation (5.3) lorsque $z_F = 0$ en fonction du nombre capillaire Ca . Nous observons qu'elle diminue lorsque Ca augmente. De plus, aux faibles nombres capillaires, $\pi_B \sim \gamma_{o/w}$. Dans la littérature, il a été mis en évidence qu'une goutte Pickering soumise à une pression de surface $\pi_B \sim \gamma_{o/w}$ est susceptible de flamber. Nous discuterons cette possibilité et le seuil de flambage ou d'expulsion des particules au Chapitre 6, l'objet du présent chapitre étant de détailler les régimes d'écoulement des gouttes Pickering.

Ces mesures confirment que la pression de surface à l'arrière de la goutte est toujours positive. Etant donné qu'elle est nulle à l'avant de la goutte, nous mettons ici clairement en évidence la présence d'un gradient de pression de surface le long de la goutte. Le fait que la valeur de ce gradient semble dépendre de la vitesse de la goutte suggère également le couplage entre l'écoulement de la goutte et les dynamiques qui ont lieu à l'interface. Notamment, nous verrons en section 5 que le mouillage se produit aux faibles nombres capillaires $Ca < Ca^* = 6.10^{-4}$, et nous constatons sur la Figure 5.4 que cela correspond aux plus grandes valeurs de π_B .

5.1.3 Bilan mécanique le long de l'interface couverte de particules

A présent, nous réalisons un bilan mécanique le long de l'interface couverte de particules pour relier le gradient de pression mesuré à l'écoulement de la goutte.

Au Chapitre 4, nous avons mis en évidence dans le cas des gouttes couvertes de ten-

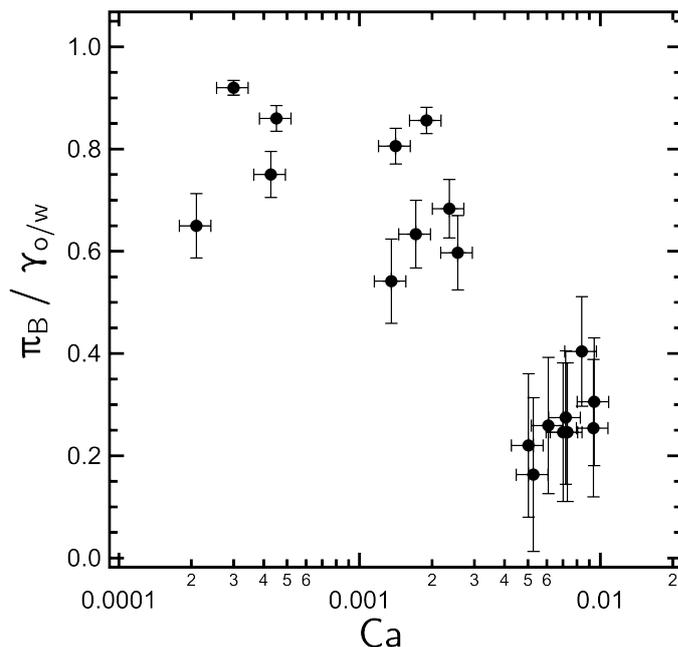


Fig. 5.4 *Pression de surface π_B à l'arrière de la goutte en fonction du nombre capillaire Ca mesurée lorsque $z_F = 0$ pour des gouttes Pickering couvertes de particules de $r_s = 750$ nm passant dans la contraction.*

sioactifs, la présence d'un gradient de tension interfaciale le long de la goutte qui génère un flux Marangoni qui fixe la vitesse à l'interface et est responsable du repeuplement de l'avant de la goutte. De la même manière, nous faisons l'hypothèse que les particules se déplacent vers l'avant de la goutte sous l'effet d'une force motrice générée par le gradient de pression de surface le long de la goutte que nous avons mis en évidence ci-dessus.

Dans un premier temps, nous faisons l'hypothèse que la goutte est en lubrification visqueuse avec une épaisseur de film plus grande que le rayon des particules $h > r_s$. Dans ce cas, la seule contrainte qui s'oppose au mouvement des particules est le cisaillement visqueux dans le film de lubrification. Ainsi, nous pouvons écrire simplement :

$$\frac{\partial \pi}{\partial z} = \frac{\eta_e U_{int}}{h} \approx \frac{\Delta \pi}{L} \quad (5.4)$$

où $\Delta \pi$ est la différence de pression de surface entre l'arrière et l'avant de la goutte, $L = z_F - z_B$ la longueur du film de lubrification, η_e la viscosité de la phase externe, h l'épaisseur du film de lubrification et U_{int} la vitesse des particules. Etant donné que la pression de surface est nulle à l'avant, nous avons $\Delta \pi = \pi_B$.

Pour tester la validité de ce modèle, il faut soigneusement choisir les paramètres à faire varier dans nos expériences. Parmi les paramètres de l'équation (5.4), les seuls que nous puissions contrôler sont la viscosité de la phase externe, et indirectement, l'épaisseur du film de lubrification qui dépend du nombre capillaire Ca . Nous varions donc la viscosité de la phase externe η_e en ajoutant du glycérol à 40wt% ($\eta_e = 3.12$ mPa.s) et à 50wt%

5.1. ÉCOULEMENT DE LA GOUTTE EN PRÉSENCE D'UN FILM DE LUBRIFICATION

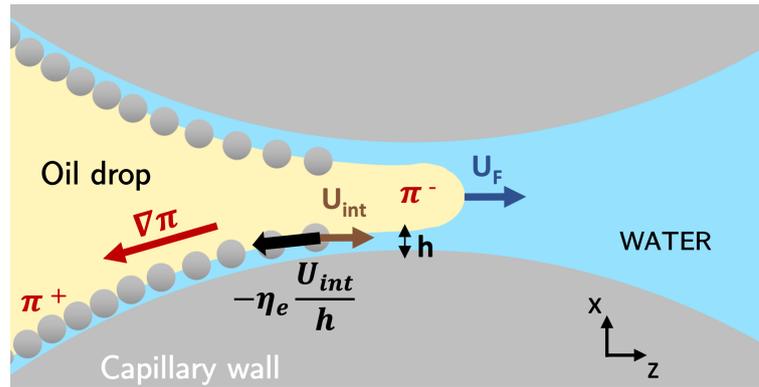


Fig. 5.5 Représentation schématique de l'interface chargée de particules ; π est la pression de surface ($\pi = \pi_{zz}$ contrainte de surface dans la direction principale z), h l'épaisseur du film d'eau, U_{int} la vitesse interfaciale, et η_e la viscosité de la phase externe.

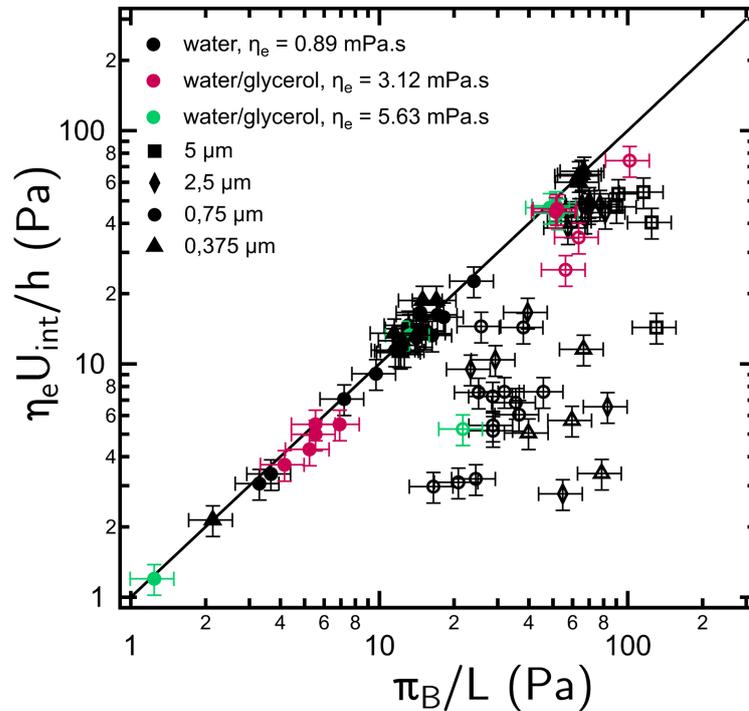


Fig. 5.6 Cisaillement visqueux dans le film de lubrification en fonction du gradient de pression de surface. Symboles pleins : points sur la première bissectrice ; symboles creux : points qui n'y sont pas.

($\eta_e = 5.63 \text{ mPa.s}$), et la pression imposée. Ces deux paramètres permettent de faire varier le nombre capillaire Ca . Nous faisons également varier le rayon des particules.

Sur la Figure 5.6, nous confrontons les deux membres de l'équation (5.4) : en ordonnées, le cisaillement visqueux obtenu à partir de la mesure de la vitesse des particules U_{int} détaillée au Chapitre 3 et à partir de l'épaisseur du film de lubrification h calculée avec l'équation (5.1) ; en abscisse, le gradient de pression de surface mesuré (équation (5.3)). La droite noire oblique représente la première bissectrice. Nous constatons qu'un certain

CHAPITRE 5. RÉGIMES D'ÉCOULEMENT D'UNE GOUTTE COUVERTE DE PARTICULES

nombre d'expériences se situent sur la première bissectrice, et d'autres non. Nous ne parvenons pas à dégager de tendance évidente quant à une influence de la viscosité η_e ou de la taille des particules. Nous constatons néanmoins que le bilan mécanique simple de l'équation (5.4) décrit très bien le comportement de l'interface pour un certain nombre d'expériences, celles situées sur la première bissectrice. Pour ces expériences, la vitesse des particules est donnée par l'équilibre entre le cisaillement visqueux dans le film de lubrification qui freine les particules, et le gradient de pression de surface qui pousse les particules.

En revanche, le fait qu'un certain nombre de points se situe sous la première bissectrice suggère que la vitesse des particules à l'interface est plus faible que celle prédite en présence d'un film de lubrification de Bretherton. Le modèle établi précédemment n'est ainsi pas suffisant pour décrire l'ensemble des résultats expérimentaux. Il met surtout en évidence l'émergence d'une contrainte supplémentaire selon les expériences. Nous établissons donc un nouveau bilan mécanique qui rend compte de cette contrainte supplémentaire $\Delta\sigma$. Celle-ci s'écrit simplement comme la différence entre le gradient de pression de surface et le cisaillement visqueux :

$$\Delta\sigma = \frac{\pi B}{L} - \frac{\eta_e U_{int}}{h} \quad (5.5)$$

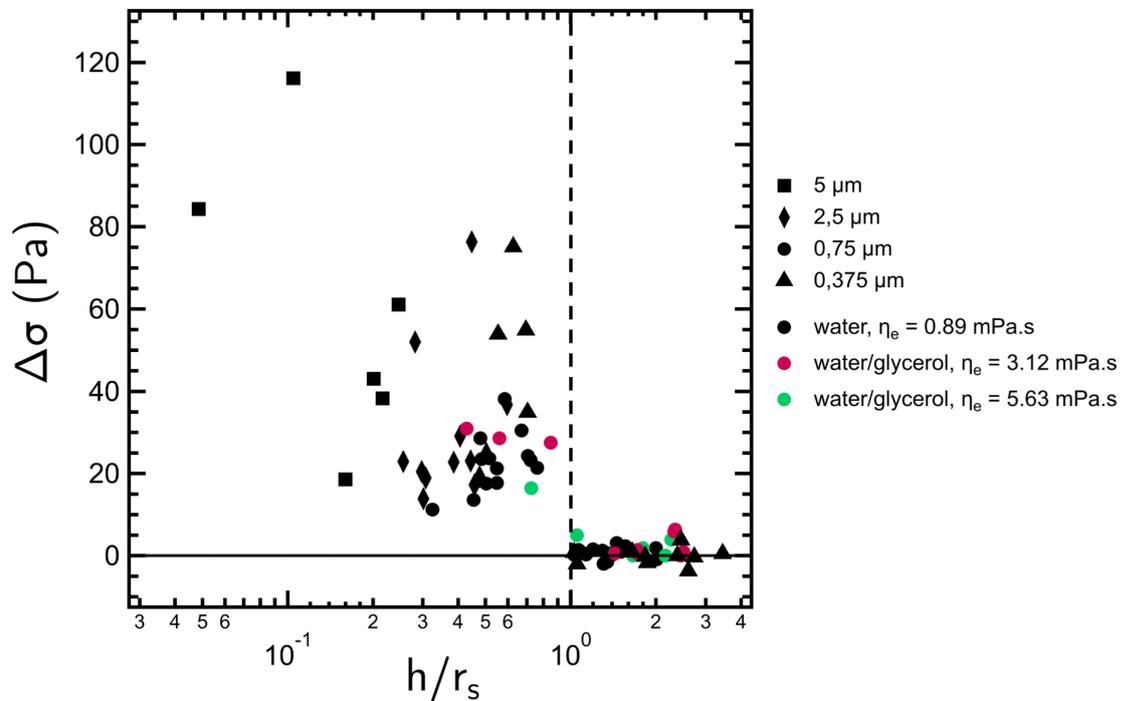


Fig. 5.7 Excès de contrainte $\Delta\sigma$ mesuré avec l'équation (5.5). Incertitude sur la mesure inférieure à 10 Pa.

Nous avons reporté les mesures de $\Delta\sigma$ (à partir de l'équation (5.5)) en fonction du rapport entre l'épaisseur du film de lubrification et le rayon des particules h/r_s sur la Figure 5.7. La ligne noire verticale en pointillés correspond à $h/r_s = 1$. Nous constatons

5.1. ÉCOULEMENT DE LA GOUTTE EN PRÉSENCE D'UN FILM DE LUBRIFICATION

que tant que $h/r_s > 1$, $\Delta\sigma = 0$, et que $\Delta\sigma > 0$ lorsque $h/r_s < 1$. Sa valeur augmente lorsque le rapport h/r_s diminue. Ce résultat est valable quelle que soit la viscosité de la phase externe η_e , et quel que soit le rayon des particules r_s . La transition entre ces deux régimes est très nette, et donne toute sa robustesse à ce résultat. Cela permet de valider notre premier bilan mécanique et d'établir que l'équation (5.4) est toujours valable tant que $h/r_s > 1$, et jamais lorsque $h/r_s < 1$. Nous confirmons cela en reprenant le graphe de la Figure 5.6 et en ne sélectionnant que les points où $h/r_s > 1$. Cela correspond à la Figure 5.8.a. où tous les points sont sur la première bissectrice.²

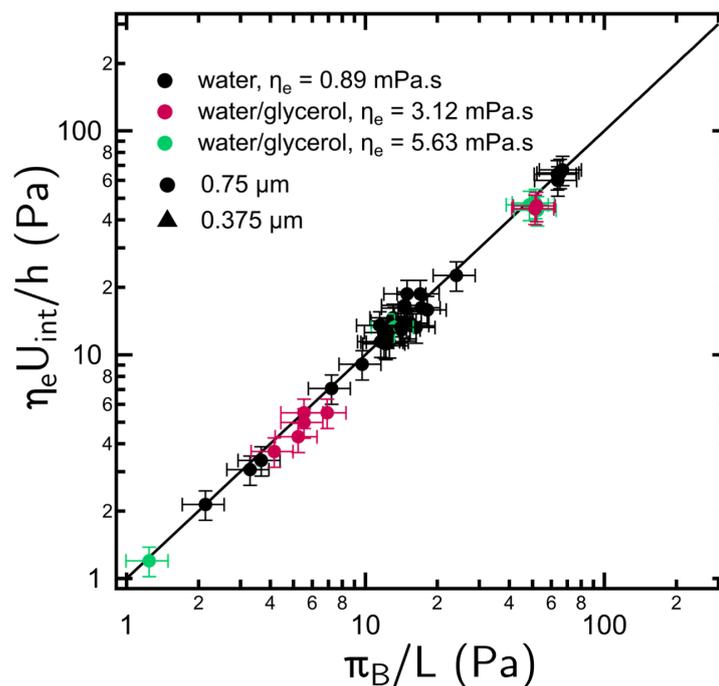


Fig. 5.8 *Contrainte visqueuse en fonction du gradient de pression de surface. Données tracées uniquement pour les points où $h/r_s > 1$.*

Enfin, étant donné que le terme de contrainte supplémentaire apparaît lorsque $h/r_s < 1$, nous pouvons l'associer à un frottement des particules sur la paroi du canal. Cette hypothèse permettrait d'expliquer que la contrainte soit supérieure à un simple cisaillement visqueux dans le film. Nous discutons la nature du frottement dans la section suivante.

5.1.4 Frottement particule-paroi du canal

Dans cette section, nous discutons l'origine de la contrainte tangentielle de frottement $\Delta\sigma$ mesurée précédemment. Nous souhaitons surtout établir un ordre de grandeur du coefficient de frottement de la particule sur la paroi du canal. Pour cela, nous proposons

² Nous constatons par ailleurs sur les Figures 5.7 et 5.8 qu'au-delà de $r_s > 0.75 \mu m$, nous ne parvenons jamais au cas $h/r_s > 1$. En effet, nous avons fixé le nombre capillaire maximum pour notre thèse à $Ca = 3.10^{-2}$, ce qui ne permet pas d'accéder à des épaisseurs du film de lubrification suffisantes pour obtenir $h/r_s < 1$ pour $r_s > 0.75 \mu m$.

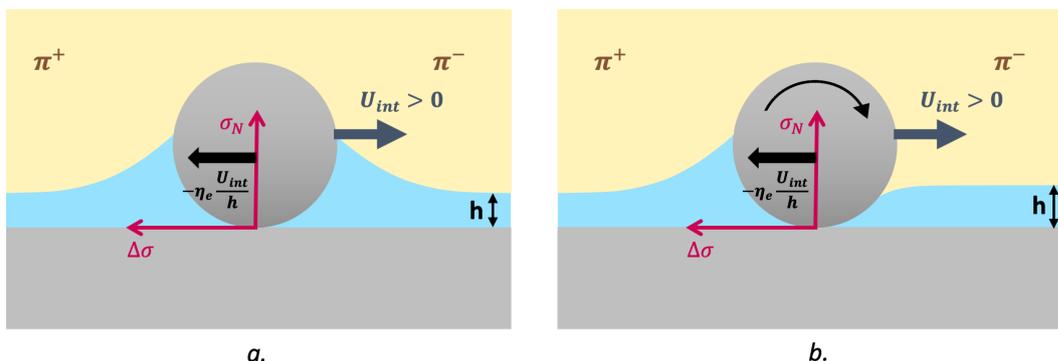


Fig. 5.9 Schéma de principe du frottement solide d'une particule sur la paroi du canal. **a.** Pas de roulement de la particule sur la paroi du canal. **b.** Roulement de la particule sur la paroi du canal.

de considérer le cas le plus simple d'une particule en frottement solide sans roulement sur la paroi du canal comme illustré en Figure 5.9.a.. La particule est toujours freinée par le cisaillement visqueux dans le film de lubrification, et poussée vers l'avant par le gradient de pression de surface. Elle subit également une contrainte tangentielle $\Delta\sigma$ supplémentaire, et une contrainte normale σ_N qui correspond à la réaction de la paroi à l'application d'une pression capillaire. En ordre de grandeur, nous pouvons ainsi établir un coefficient de frottement effectif μ_{eff} comme étant le rapport entre la contrainte tangentielle $\Delta\sigma$ mesurée précédemment et la contrainte normale σ_N :

$$\mu_{eff} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_N} \quad (5.6)$$

Pour évaluer la contrainte normale, deux hypothèses différentes peuvent être effectuées. La première consiste à considérer que la pression capillaire subie par la particule correspond à la pression capillaire appliquée par la ligne de contact lors de la formation d'un ménisque au niveau de l'interface triple eau-silice-huile comme illustré en Figure 5.9.a : son ordre de grandeur est $\gamma_{o/w}/r_s$. Cela impliquerait néanmoins que la valeur du coefficient de frottement dépende linéairement du rayon des particules : $\mu_{eff,r_s} \sim \Delta\sigma r_s/\gamma_{o/w}$. Or, il a été montré [168] que ce coefficient de frottement solide varie peu avec le rayon des particules. Les valeurs calculées pour ce coefficient de frottement sont présentées en Figure 5.10. Nous constatons ainsi que ces valeurs, en plus de dépendre du rayon des particules, sont très faibles (comprises entre 4.10^{-4} et 2.10^{-2}) comparées à celles de la littérature pour un frottement solide entre particules de silice nues, comprise entre 3.10^{-2} et 0.9 [166]. Nous écartons donc cette hypothèse et proposons une seconde origine de la pression capillaire. Nous faisons l'hypothèse que la présence de particules ne modifie pas l'écoulement dans le film de lubrification décrit par Bretherton [27]. La pression capillaire de la goutte est en équilibre avec la portance dans le film de lubrification. Son ordre de grandeur est $\gamma_{o/w}/r_{cap}$. Nous pouvons ainsi proposer une expression pour le coefficient de

5.1. ÉCOULEMENT DE LA GOUTTE EN PRÉSENCE D'UN FILM DE LUBRIFICATION

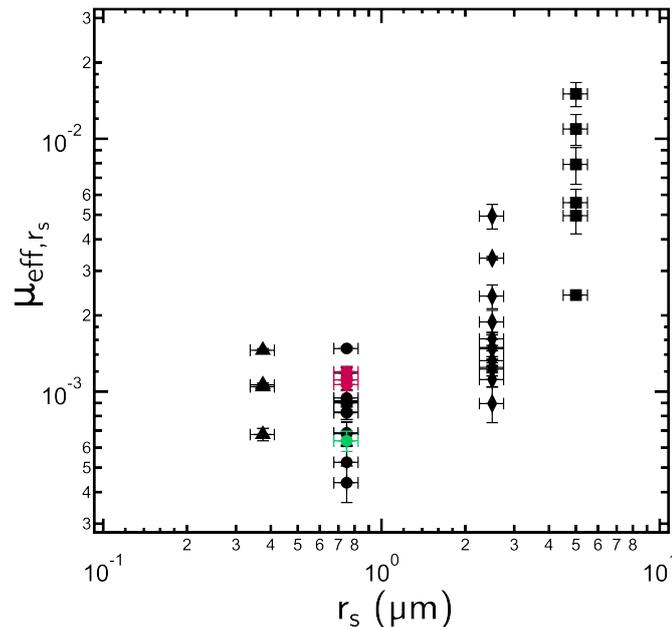


Fig. 5.10 Coefficient de frottement effectif $\mu_{eff,r_s} \sim \Delta\sigma r_s / \gamma_{o/w}$ entre les particules et la paroi du canal calculé en supposant que la pression capillaire est $\gamma_{o/w} / r_s$. Mêmes symboles que pour la Figure 5.7.

frottement des particules sur la paroi du canal :

$$\mu_{eff} \sim \frac{\Delta\sigma r_{cap}}{\gamma_{o/w}} \quad (5.7)$$

Etant donné que nous avons réalisé cette étude à l'avant de la goutte et que nous cherchons à obtenir un ordre de grandeur ici, nous choisissons la valeur du rayon à l'avant de la goutte $r_{cap}(0) = 25 \mu\text{m}$ pour estimer μ_{eff} . Les valeurs obtenues sont présentées en fonction du rapport h/r_s sur la Figure 5.11. Ce coefficient étant proportionnel à $\Delta\sigma$, il augmente également lorsque h/r_s diminue. Les valeurs obtenues sont comprises entre $7 \cdot 10^{-3}$ et $8 \cdot 10^{-2}$. Les valeurs que nous mesurons constituent ainsi un bon ordre de grandeur, même si elles sont un peu faibles par rapport à celles rapportées dans la littérature (comprises entre $3 \cdot 10^{-2}$ et 0.9 [166]).

Par ailleurs, Vilt *et al.* [168] ont proposé des expériences de microtribologie où ils ont pu mettre en place l'étude quantitative du roulement de billes de silice micrométriques ($r_s = 0.25 - 2 \mu\text{m}$). Ils ont pu mesurer le coefficient de frottement et montrer que sa valeur dépend de la force normale appliquée. Lors de l'application d'une série de cycles pour des particules de rayon $r_s = 1 \mu\text{m}$, ils ont par ailleurs montré l'apparition d'un plateau pour le coefficient de frottement à une valeur constante ~ 0.02 , puis une augmentation rapide de ce coefficient. Ils ont interprété le premier régime comme étant un roulement lubrifié des billes, et le second comme un frottement solide : ils ont ainsi mis en évidence la non persistance du régime lubrifié, ce qui est par ailleurs en excellent accord avec les théories

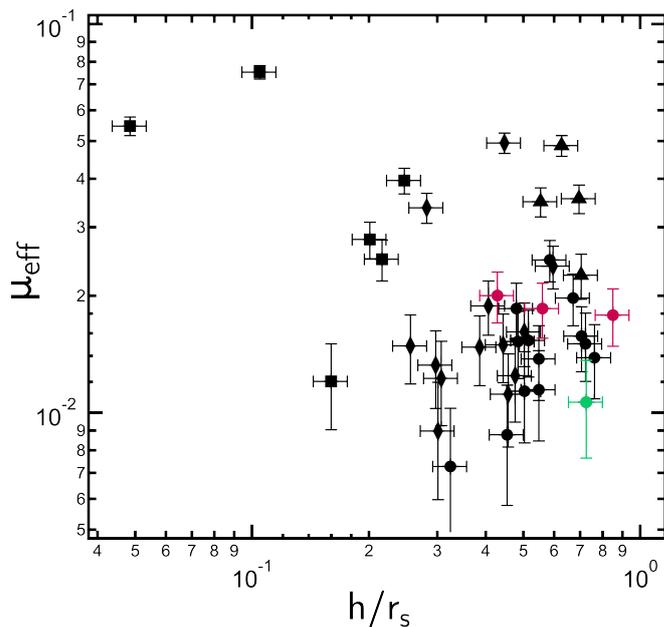


Fig. 5.11 Coefficient de frottement effectif μ_{eff} entre les particules et la paroi du canal calculé avec l'équation (5.7). Mêmes symboles que pour la Figure 5.7.

développées sur le frottement entre grains dans une suspension [85]. C'est pourquoi nous considérons qu'il n'y a pas de persistance de la lubrification entre la particule et la paroi dans notre cas.

En somme, nous avons démontré sans équivoque l'existence d'un mécanisme de frottement solide entre les particules et la paroi responsable du ralentissement des particules. En revanche, nos expériences ne permettent pas de dire si ce frottement se fait avec roulement des billes sur la paroi (comme illustré en Figure 5.9.b.), ou s'il n'y pas de roulement comme supposé dans l'analyse que nous venons de proposer. Dans le cas du roulement, le problème est bien plus complexe et fait intervenir les dissipations visqueuses dans les coins d'eau et d'huile respectivement à la ligne de contact. Cela dépasse le cadre de ce travail, et nous ne disposons pas des données permettant de réaliser une analyse quantitative sur la question.

De plus, nous avons restreint jusqu'à maintenant notre étude au cas où l'avant de la goutte est au centre de la contraction. La présence d'un frottement ralentissant le mouvement des billes empêche la relaxation de la pression de surface accumulée à l'arrière de la goutte au cours de son écoulement dans la contraction. Nous pouvons ainsi nous demander quelle en est la conséquence sur l'écoulement ultérieur de la goutte et le comportement mécanique de l'interface. Cela fera l'objet du chapitre suivant où nous décrivons le flambage de l'interface et l'expulsion de particules, et où nous mettons en évidence les conditions qui conduisent à l'un ou l'autre de ces deux phénomènes.

Nous avons jusqu'ici décrit et modélisé deux régimes d'écoulement des gouttes Pickering : le premier correspond à une lubrification visqueuse où le gradient de pression de

surface est en équilibre avec le cisaillement visqueux dans le film de lubrification lorsque $h > r_s$; le second correspond à l'ajout d'un mécanisme de frottement entre la paroi et les particules lorsque $h < r_s$.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons un troisième et dernier régime qui correspond au mouillage de l'huile sur la paroi du canal à l'avant de la goutte.

5.2 Mouillage : $Ca < Ca^*$

Nous avons montré en Figure 5.4 que la pression de surface est la plus élevée pour les faibles nombres capillaires. Cela signifie que l'accumulation des particules à l'arrière de la goutte est alors plus importante. Dans cette section, nous montrons qu'à des nombres capillaires $Ca < Ca^*$, il y a systématiquement mouillage de l'huile sur la paroi du canal, ce qui empêche le mouvement des particules, provoquant une accumulation de particule à l'arrière de la goutte encore plus importante que dans le cas du frottement (où les particules sont freinées mais pas arrêtées), et donc une pression de surface plus élevée.

Dans ce qui suit, nous décrivons le mouillage à l'avant d'une goutte Pickering. Nous discutons des mécanismes qui conduisent à la persistance où non d'un film de lubrification entre la goutte et la paroi du canal.

5.2.1 Nucléation du mouillage

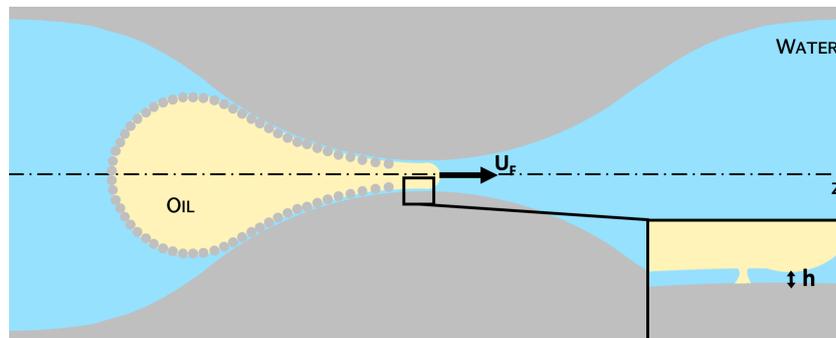


Fig. 5.12 Représentation schématique de la nucléation du mouillage.

Tant que l'interface reste densément peuplée de particules, il ne peut y avoir mouillage de l'huile sur la paroi du canal. Néanmoins, nous avons observé qu'au centre de la contraction l'avant de la goutte se dénude systématiquement de particules formant un apex d'huile non couvert. Cette partie de la goutte non couverte est susceptible de mouiller la paroi du canal lorsqu'il y a drainage du film de lubrification intercalé. Dès lors, nous pouvons nous interroger sur les paramètres qui fixe la persistance où non du film de lubrification.

La nucléation du mouillage suppose qu'en un ou plusieurs points de l'interface il y ait rupture du film de lubrification entre la paroi du canal et l'huile de la goutte comme illustré en Figure 5.12. Pour qu'il y ait effectivement mouillage par la suite, nous devons

déterminer ce qui contrôle la propagation de la ligne de contact triphasique eau-silice-huile résultant de la nucléation. Par ailleurs, cette nucléation peut se produire à n'importe quel endroit de la surface dénudée de particules.

5.2.2 Propagation vers l'avant

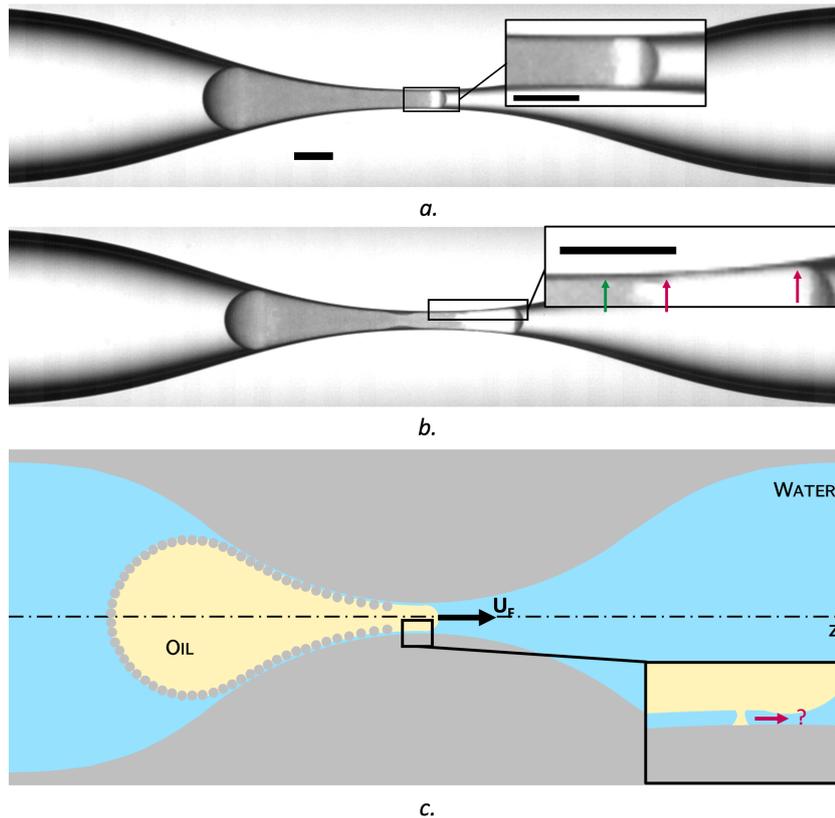


Fig. 5.13 **a.** Image d'une goutte Pickering ($r_s = 750 \text{ nm}$) dans la contraction avec nucléation du mouillage à l'avant. **b.** Image d'une goutte Pickering ($r_s = 750 \text{ nm}$) avec propagation de la ligne de contact vers l'avant de la goutte. **c.** Représentation schématique de la propagation de la ligne de contact vers l'avant de la goutte après nucléation du mouillage. Barres d'échelles : $100 \mu\text{m}$.

La propagation de la ligne de contact vers l'avant de la goutte se manifeste par une expansion de la zone de contraste blanc entre la goutte et la paroi du canal, entre les images *a.* et *b.* de la Figure 5.13. La zone de mouillage est repérée par les deux flèches rouges sur la Figure 5.13.*b.*. Nous interprétons le fait que le contraste reste noir (flèche verte), là où il y a les particules, comme la persistance du film de lubrification dans cette zone. Pour des expériences réalisées avec des gouttes de dodécane dans l'eau ($\eta_e = 0.89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), nous mesurons une vitesse de mouillage $U^* = 25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette vitesse correspond à la vitesse en-dessous de laquelle nous observons systématiquement la propagation de la ligne de contact vers l'avant de la goutte; et au-dessus de laquelle nous observons toujours la persistance d'un film de lubrification (voir Figure 5.2.*a.*). Cela ne signifie pas pour

5.3. CONCLUSION : DIAGRAMME GÉNÉRAL

autant qu'il n'y a pas de nucléation du mouillage dans ce dernier cas de figure, mais simplement qu'il n'y a pas de propagation de la ligne de contact et ainsi aucune observation du mouillage possible.

La propagation de la ligne de contact vers l'avant est ainsi empêchée si $U_F > U^*$: il peut y avoir nucléation du mouillage, mais pas de propagation de la ligne de contact. La nucléation est systématiquement suivie du démouillage, et le film d'eau intercalé reste stable. Cela explique que nous observons le mouillage uniquement pour $U_F < U^*$. Cela reste vrai quelle que soit la viscosité de la phase aqueuse : pour les trois viscosités étudiées dans ce chapitre, nous pouvons définir un nombre capillaire critique de mouillage unique $Ca^* = 6.10^{-4}$ qui est en parfait accord avec les mesures de vitesse de mouillage obtenues pour un même système (eau-dodécane) dans la littérature [117].

5.2.3 Propagation vers l'arrière

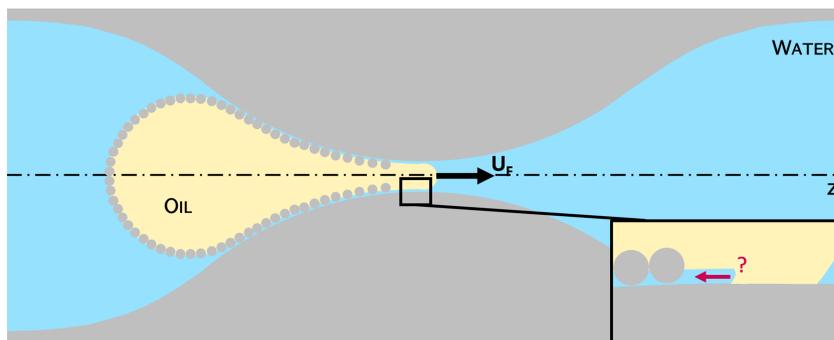


Fig. 5.14 Représentation schématique de la propagation de la ligne de contact vers l'arrière.

La question de la propagation de la ligne de contact vers l'arrière de la goutte peut présenter un intérêt dans le cas d'une goutte non couverte de particules. Cependant, nous observons ici que la zone où les particules s'arrêtent (au centre de la contraction) correspond à la zone de nucléation du mouillage. Il y a ainsi probablement une propagation rapide de la ligne de contact vers l'arrière, mais cette propagation est stoppée par la présence de particules, de même que la ligne de contact empêche le mouvement des dites particules.

5.3 Conclusion : diagramme général

Dans ce chapitre, nous avons identifié trois régimes d'écoulement des gouttes Pickering dans une contraction. Le diagramme présenté sur la Figure 5.15 permet de regrouper l'ensemble de ces comportements de manière simple. Nous obtenons ainsi trois frontières entre les trois différents régimes. Pour de petites particules ($r_s < 250$ nm), il n'y a pas de zone de frottement et la limite entre le mouillage et la lubrification visqueuse est donnée

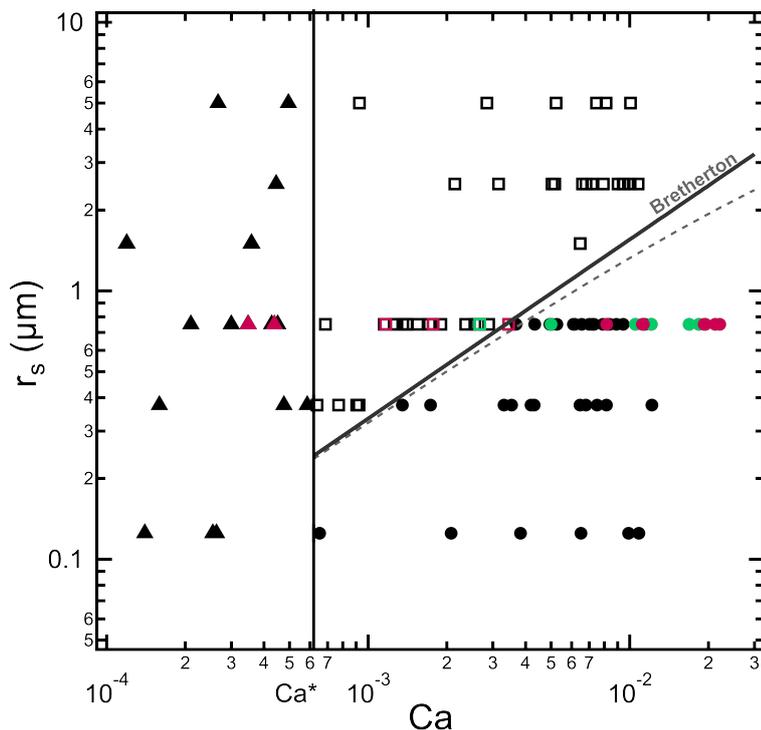


Fig. 5.15 Diagramme général r_s en fonction de Ca résumant les régimes d'écoulement de gouttes Pickering dans une contraction. Triangles pleins : mouillage ; carrés creux : frottement des particules sur la paroi du canal ; ronds pleins : lubrification visqueuse. Ligne verticale : $Ca^* = 6.10^{-4}$. Courbe noire pleine : épaisseur du film de lubrification prédite par Bretherton [27] calculée avec l'équation (5.1). Courbe grise en pointillés : épaisseur du film de lubrification corrigée avec le calcul de Klaseboer et al. [29].

par Ca^* . Pour des particules présentant un rayon $r_s > 250$ nm, trois cas sont possibles. Nous les classons par ordre croissant de nombre capillaire :

1. Si $Ca < Ca^*$, il y a mouillage. Cette frontière est indépendante de la taille des particules,
2. Si $Ca > Ca^*$ et $h < r_s$ il y a frottement des particules sur la paroi du canal et le mouvement des particules est ralenti. Notons que l'épaisseur du film prédite par les travaux de Bretherton se superpose excellentement bien avec la frontière entre les points où il y a frottement et ceux où il y a lubrification visqueuse³,
3. Si $Ca > Ca^*$ et $h > r_s$, la goutte s'écoule en régime de lubrification visqueuse et le mouvement des particules n'est ralenti que par le cisaillement visqueux dans le film

3. Klaseboer et al. [29] ont proposé une expression théorique exacte validée expérimentalement valable pour l'ensemble des nombres capillaires alors que l'expression de Bretherton n'est exacte que pour $Ca < 10^{-3}$. La courbe en pointillés grise sur la Figure 5.15 correspond à ce calcul. Le faible écart entre ces deux calculs dans la gamme de nombres capillaires où nous discutons cette frontière ($Ca < 4.10^{-3}$) confirme que l'expression simple proposée par Bretherton est satisfaisante dans notre cas, mais qu'il faut considérer l'expression corrigée si la frontière est étudiée à de plus grands nombres capillaires pour de plus grandes particules.

5.3. CONCLUSION : DIAGRAMME GÉNÉRAL

de lubrification.

Enfin, nous avons observé que le mouvement des particules est empêché dans le cas où il y a mouillage de l'huile sur la paroi du canal. Lorsqu'il y a frottement, nous avons montré que les particules sont freinées. Ces deux mécanismes conduisent donc à une accumulation importante des particules à l'arrière de la goutte et empêchent la relaxation de la pression de surface. Nous décrivons les mécanismes de relaxation alors observés conduisant à la déstabilisation de l'arrière de la goutte au chapitre suivant.

CHAPITRE 5. RÉGIMES D'ÉCOULEMENT D'UNE GOUTTE COUVERTE DE PARTICULES

Chapitre 6

Flambement d'une goutte Pickering et expulsion de particules

Au Chapitre 3, dans certaines conditions portant sur la vitesse de la goutte et le rayon des particules, nous avons observé la formation de rides à l'arrière de la goutte, ou l'expulsion de particules, ou aucun de ces deux phénomènes lors de l'écoulement de la goutte dans la contraction. Au Chapitre 5, nous avons montré que la pression de surface est forte à l'arrière de la goutte. Nous montrons ici comment cette pression de surface est responsable du flambement de l'interface. Nous montrons ensuite comment le flambement et l'expulsion de particules sont liés.

Dans ce chapitre, nous décrivons ainsi le flambement et l'expulsion des particules à l'arrière d'une goutte Pickering. Pour cela, nous considérons que l'interface se comporte comme un milieu granulaire à deux dimensions une fois qu'elle est comprimée. Nous interprétons alors les longueurs d'onde des rides mesurées. Enfin, nous montrons qu'au-delà d'un rayon critique des particules, il y a inévitablement expulsion de ces dernières sans flambement.

6.1 Origine du flambement

6.1.1 Observations préliminaires

La Figure 6.1*a*. présente une séquence d'images d'une goutte Pickering dans la contraction pour laquelle nous observons le mouillage de l'huile sur la paroi. La Figure 6.1*b*. montre la pression de surface associée que nous mesurons à l'arrière de la goutte durant toute une expérience comme décrit au Chapitre 5. A la position correspondant à l'image (ii), $\pi_B = \gamma_{o/w}$, mais nous n'observons pas de déformation de l'arrière de la goutte. Nous observons en revanche la formation de rides longitudinales à la position correspondant à l'image (iii). L'insert de l'image (iii) permet de mettre en évidence la formation de rides à l'arrière de la goutte. La pression à l'arrière de la goutte vaut alors $\pi_B = 2.4\gamma_{o/w}$. Au-

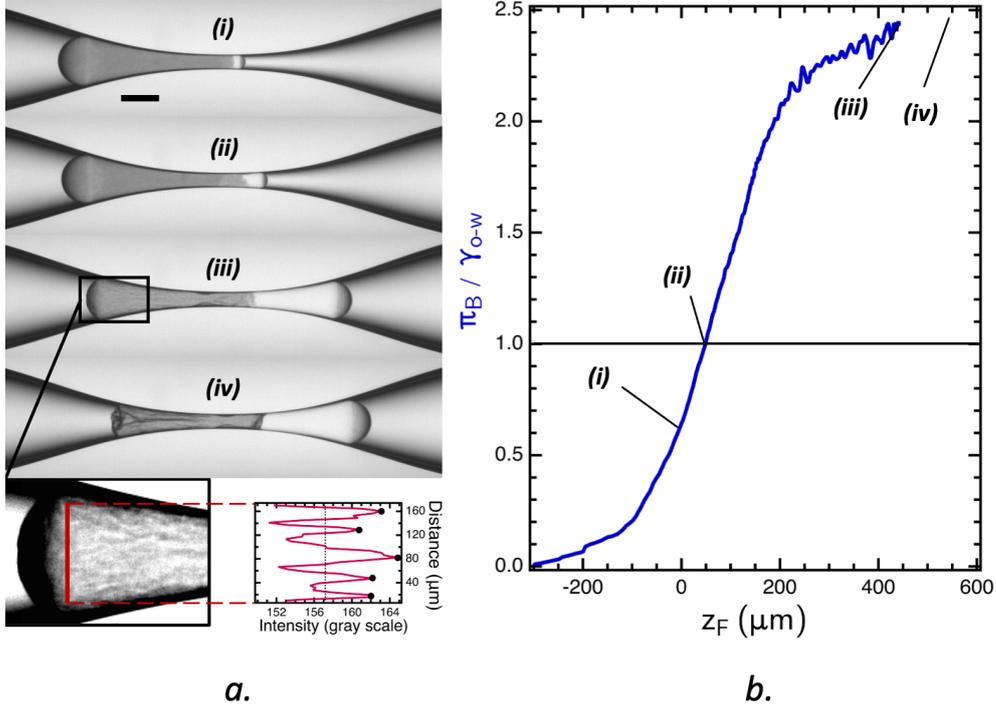


Fig. 6.1 **a.** Images d'une goutte Pickering chargée de particules de 750 nm de rayon s'écoulant dans la contraction à une pression imposée de $\Delta P = 1832 \text{ Pa}$. (i) $t = 13 \text{ ms}$, $z_F = 0$, $Ca = 2.1 \cdot 10^{-4}$; (ii) $t = 25.6 \text{ ms}$, $z_F = 100 \mu\text{m}$, $Ca = 1.3 \cdot 10^{-4}$; (iii) $t = 72.2 \text{ ms}$, $z_F = 465 \mu\text{m}$, $Ca = 1.7 \cdot 10^{-4}$ Longueur d'onde $\lambda = 35 \pm 10 \mu\text{m}$; (iv) $t = 93.3 \text{ ms}$, $z_F = 550 \mu\text{m}$, $Ca = 9 \cdot 10^{-5}$. **b.** Pression de surface axiale (mesurée à partir du débit) en fonction de la position de l'avant de la goutte z_F .

delà de l'image (iii) nous ne pouvons plus mesurer la pression de surface car l'interface se déforme et ne présente plus de courbure mesurable (voir image (iv)). La courbe de pression de surface que nous mesurons présente un profil typique pour la compression d'une interface couverte de particules que nous pouvons retrouver dans la littérature [61].

Étonnamment, les rides se développent longitudinalement, alors qu'une pression axiale devrait générer des rides dans le plan orthogonal à l'axe du canal z . Sur certaines expériences, nous devinons la formation de rides dans le plan orthogonal à z simultanément à la formation de rides longitudinales, mais nous n'avons pas accès à une observation précise de ces rides qui ne semblent pas systématiques. Nous proposons donc d'expliquer la formation des rides longitudinales.

Dans la littérature, le seuil de pression de surface pour lequel une goutte couverte de particules flambe a été établi à $\pi \sim \gamma_{o/w}$ [60, 63]. Or, dans notre cas, ce seuil est mesuré à $\pi_B = 2.4\gamma_{o/w}$!

Nous devons ainsi proposer une interprétation de l'origine du flambement. Pour cela, nous développons une approche de granulaire à deux dimensions, en prenant en compte la plasticité de l'interface.

6.1.2 Critère de plasticité

Dans cette section, nous montrons que considérer l'interface comme un granulaire à deux dimensions permet d'expliquer le seuil de pression de surface mesuré pour la formation de rides.

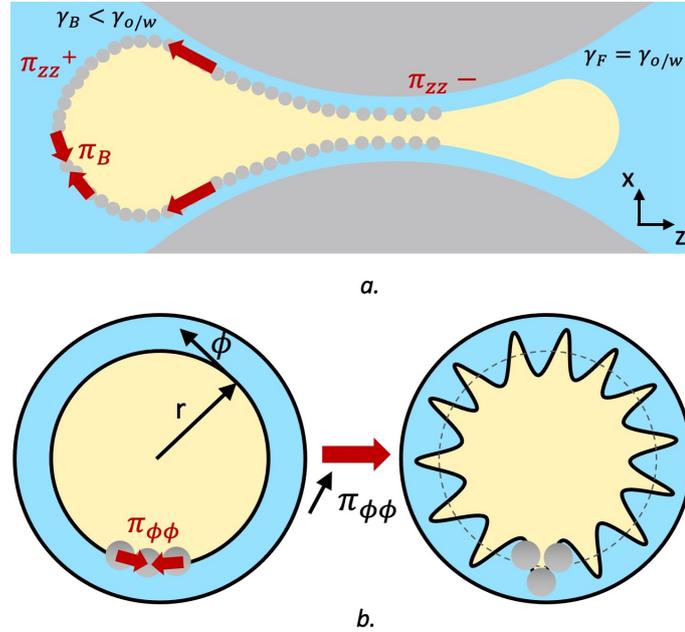


Fig. 6.2 **a.** Représentation schématique de la pression de surface le long de l'axe z (π_{zz}). La pression de surface à l'arrière est $\pi_B = \pi_{zz}(z_B)$. **b.** Représentation schématique d'une section de goutte dans le canal soumise à une compression orthoradiale, conséquence de la compression axiale dans la contraction, et définition de la pression de surface orthoradiale correspondante $\pi_{\phi\phi}$.

Lorsqu'une interface couverte de particules est soumise à de larges déformations, il a été montré qu'elle peut présenter des réarrangements plastiques entre les grains et ainsi sortir du régime élastique [94]. La Figure 6.2 présente un schéma de la situation. L'interface n'est soumise qu'à deux contraintes principales que nous appellerons pressions de surface (par analogie avec la rhéologie interfaciale) : la pression de surface axiale π_{zz} ($\pi_B = \pi_{zz}(z_B)$), et la pression de surface orthoradiale dans le plan de coupe $\pi_{\phi\phi}$. La symétrie du problème permet d'écrire simplement le tenseur des contraintes :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \pi_{\phi\phi} & 0 \\ 0 & \pi_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Etant donné que les rides se développent parallèlement à la direction z , c'est la pression orthoradiale $\pi_{\phi\phi}$ qui est responsable du flambement et de la formation de rides le long de la goutte (Figure 6.2b.) Nous cherchons donc à la déterminer pour établir un seuil de flambement de l'interface. La compression de l'interface nous invite à considérer que les particules sont au contact et frottent les unes contre les autres : l'interface présente un

CHAPITRE 6. FLAMBEMENT D'UNE GOUTTE PICKERING ET EXPULSION DE PARTICULES

comportement élastoplastique. Nous allons donc introduire les approches de la physique des granulaires, mais appliquées au cas d'une monocouche de particules piégées à une interface eau-huile. Ses propriétés mécaniques dépendent de la cohésion du système, et du coefficient de frottement granulaire. Ces quantités déterminent le critère de Mohr-Coulomb. Ce dernier permet de relier les contraintes principales du système entre elles et enfin d'accéder à $\pi_{\phi\phi}$ pour établir un seuil de flambement.

a) Cohésion de l'interface

Etant donné que l'interface est comprimée et déformée, nous faisons l'hypothèse que les particules sont au contact les unes des autres. La cohésion c entre les grains s'écrit :

$$c = \mu \cdot \sigma_{int} \quad (6.2)$$

où μ est le coefficient de frottement granulaire que nous déterminerons par la suite et σ_{int} la contrainte interne au système qui résulte des interactions entre les grains et que nous détaillons ci-après.

Nous considérons la situation illustrée en Figure 6.3 où deux particules sont en contact. La contrainte interne bidimensionnelle σ_{int} correspond à la contrainte au contact. Nous choisissons de la calculer selon un axe Ox arbitraire faisant un angle β avec la normale au contact comme illustré sur le schéma de la Figure 6.3. Nous montrons par notre calcul que le résultat ne dépend pas de l'axe choisi. En nous appuyant sur les modèles développés pour un granulaire à trois dimensions [92], nous pouvons écrire :

$$\sigma_{int} = \frac{1}{S} \sum_c f_x^c b_x^c \quad (6.3)$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des contacts c qui ont lieu dans la surface S . f_x^c et b_x^c sont respectivement les composantes scalaires suivant l'axe Ox de la force de contact et du vecteur entre les centres des particules au contact c . En moyennant sur l'ensemble des contacts qui ont lieu dans la surface S , nous pouvons réécrire la contrainte interne :

$$\sigma_{int} = N_c \langle f_x^c b_x^c \rangle \quad (6.4)$$

où N_c désigne le nombre de contacts par unité de surface, où les crochets indiquent la valeur moyennée sur l'ensemble des contacts. Nous raisonnons sur une particule et ses N_v particules voisines. La surface occupée par la particule s'écrit $S = \pi r_s^2 / C$, où C est la fraction surfacique occupée par l'ensemble des particules :

$$C = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{2r_s}{d} \right)^2 \quad (6.5)$$

où d est la distance entre les centres de deux particules. Puisque nous considérons des

particules au contact les unes des autres, nous pouvons raisonnablement considérer que $d = 2r_s$. Le nombre de contacts par unité de surface correspond alors au nombre de voisins dans la surface S divisé par cette surface S , et divisé par 2 pour ne pas compter deux fois les contacts (chaque contact compte pour deux particules) : $N_c = N_v/2S$. Il vient ainsi :

$$\sigma_{int} = \frac{N_v}{\sqrt{3}r_s^2} \langle f_x^c b_x^c \rangle \quad (6.6)$$

Si nous décomposons la force au contact f^c en une composante normale et une composante tangentielle, $f^c = f_n^c \mathbf{n} + f_t^c \mathbf{t}$ nous pouvons écrire la composante de cette force suivant l'axe Ox , $f_x^c = f_n^c \cos \beta - f_t^c \sin \beta$ et $b_x^c = 2r_s \cos \beta$ où β désigne l'angle entre la normale au contact et l'axe Ox . Si nous supposons une distribution uniforme des angles β , cela donne finalement $\langle f_x^c b_x^c \rangle = \frac{\langle f_n^c \rangle \cdot 2r_s}{2}$. De plus, lorsque les particules sont au contact, chaque particule possède $N_v = 6$ particules voisines avec lesquelles elle est en contact. La contrainte interne s'écrit finalement :

$$\sigma_{int} \approx \frac{\sqrt{3}}{r_s} \langle f_n^c \rangle \quad (6.7)$$

Enfin, dans le cas de particules adsorbées à une interface liquide-liquide, les interactions entre les particules dans le plan de l'interface sont dominées par les interactions capillaires. Les forces capillaires en jeu sont les forces capillaires d'immersion :

$$f_n^c = \frac{\gamma_{o/w}}{r_s} \cdot \pi (r_s \sin \theta)^2 = \gamma_{o/w} \pi r_s \sin^2 \theta \quad (6.8)$$

où $\theta = 45^\circ$ (mesuré au Chapitre 2) est l'angle de contact triphasique eau-silice-huile (Figure 6.3). Nous déduisons donc finalement l'expression de la contrainte interne :

$$\sigma_{int} \sim \frac{\pi \sqrt{3}}{4} \gamma_{o/w} \quad (6.9)$$

La cohésion vaut ainsi :

$$c \sim \mu \frac{\pi \sqrt{3}}{4} \gamma_{o/w} \quad (6.10)$$

où μ est le coefficient de frottement granulaire que nous allons déterminer dans le paragraphe suivant.

b) Coefficient de frottement granulaire

Dans ce paragraphe, nous déterminons le coefficient de frottement granulaire μ . Boyer *et al.* [85] ont établi une loi générale valable pour les milieux granulaires à trois dimensions et les suspensions de particules pour le coefficient de frottement μ qui s'exprime comme une fonction du nombre visqueux adimensionné I_η qui compare les contraintes visqueuses dans le système et la pression imposée au système.

Par analogie avec les milieux granulaires à trois dimensions [85], nous définissons pour le cas d'une interface couverte de particules reposant sur un film de lubrification d'épaisseur

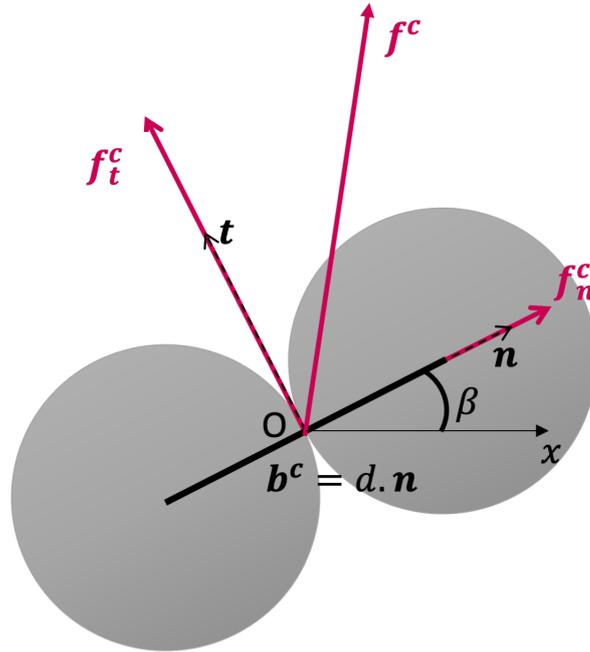


Fig. 6.3 Représentation schématique du frottement entre deux particules solides de rayon r_s . b^c désigne le vecteur entre les centres des deux particules ; \mathbf{t} et \mathbf{n} sont respectivement les vecteurs tangentiels et normaux unitaires au niveau du contact ; f^c est la force appliquée au contact ; f_t^c et f_n^c sont respectivement les composantes tangentielle et normale de la force de contact, et β est l'angle entre la normale au contact et l'axe Ox .

h (voir schéma Figure 6.4) un nombre visqueux adimensionné I_η qui compare la contrainte de cisaillement visqueuse $\eta_e |\dot{\gamma}|$ (où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement dans le film de lubrification) exercée par le film de lubrification sur la monocouche de particules d'épaisseur $2r_s$, et les pressions de surface auxquelles les particules sont soumises $|\sigma|/2r_s$ (voir équation (6.1) pour σ) :

$$I_\eta = \frac{2r_s \eta_e |\dot{\gamma}|}{|\sigma|} \quad (6.11)$$

où $|\sigma|$ est la norme du tenseur de contrainte, et vaut $|\sigma| = \sqrt{\pi_{\phi\phi}^2 + \pi_{zz}^2}$. Si on revient au problème d'une goutte Pickering dans une contraction, lorsque le front de particules avance à la vitesse U_{int} nous pouvons estimer le taux de cisaillement de l'interface $\dot{\gamma}$ lorsque la goutte se déplace dans la partie convergente du canal. Nous notons $p = 2\pi r_{cap}(z)$ la circonférence du réseau de particules dans le plan orthoradial. Le cisaillement vaut alors $\dot{\gamma} = 1/p \partial p / \partial t = \sin \alpha U_{int} / 2\pi r_{cap}(z)$ où α est l'angle entre la tangente à la paroi du canal et l'horizontal. De plus, expérimentalement l'approximation $|\sigma| \sim \gamma_{o/w}$ est un bon ordre de grandeur comme nous pouvons le voir sur la courbe de la Figure 6.1.b. L'ensemble de nos expériences vérifient ainsi $I_\eta < 10^{-4}$. Dans ces conditions, le coefficient de frottement granulaire ne dépend pas du nombre visqueux et est constant [85]. Il a par ailleurs été

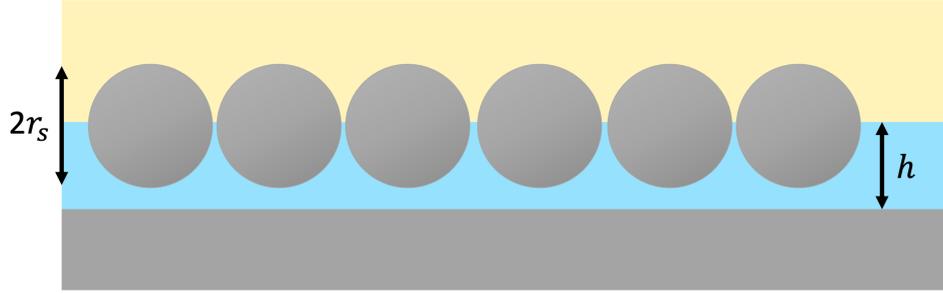


Fig. 6.4 Représentation schématique d'une interface couverte de particules de rayon r_s en écoulement sur un film de lubrification d'épaisseur h .

démontré dans la littérature que ce coefficient de frottement dépend du pH de la solution [164]. Dans les mêmes conditions de $pH = 5.6$ que pour nos expériences, il a été mesuré à une valeur de $\mu = 0.3$ pour des billes de silice.

Par ailleurs, il est commun de définir un angle de frottement δ par $\mu = \tan \delta$. Dans la suite nous utiliserons ainsi les valeurs $\mu = 0.3$ et $\delta = 21^\circ$.

c) Critère de Mohr-Coulomb

Enfin, nous pouvons établir le critère de Mohr-Coulomb [92] en l'adaptant au cas à deux dimensions. Il s'écrit alors :

$$\pi_{\phi\phi} = \pi_{zz} - \frac{2c \cos \delta}{(1 - \sin \delta)} \quad (6.12)$$

A partir des mesures de π_B , nous pouvons ainsi mesurer $\pi_{\phi\phi}$ à l'arrière de la goutte qui varie linéairement avec π_B . Dans la suite, $\pi_{\phi\phi}$ désigne toujours la pression orthoradiale à l'arrière de la goutte en z_B .

6.1.3 Seuil de flambement

La Figure 6.5 présente la même expérience qu'en Figure 6.1. Sur le graphe en Figure 6.5b., nous avons ajouté la mesure de la pression de surface orthoradiale à l'arrière de la goutte $\pi_{\phi\phi}$ obtenue avec l'équation (6.12). Nous constatons que $\pi_{\phi\phi}$ est négative au début de l'expérience (avec une valeur $\pi_{\phi\phi} < \gamma_{o/w}$). Puis elle augmente rapidement à partir de $z_F = 0$, c'est-à-dire à partir du mouillage à l'avant de la goutte. La courbe s'aplatit lorsque $\pi_{\phi\phi} \sim \gamma_{o/w}$. Nous observons le flambement pour $\pi_{\phi\phi} \geq \gamma_{o/w}$.

Nous relevons la valeur seuil de la pression orthoradiale à laquelle le flambement a lieu, $\pi_{\phi\phi}^c$. Les mesures sont présentées en Figure 6.6. Cette valeur est plutôt constante et indépendante du rayon des particules r_s . Nous évaluons la valeur moyenne de ce seuil à $\pi_{\phi\phi}^c \approx 1.1\gamma_{o/w}$. Cette valeur est en excellent accord avec les pressions de surface de flambement de gouttes Pickering mesurées dans la littérature [63].

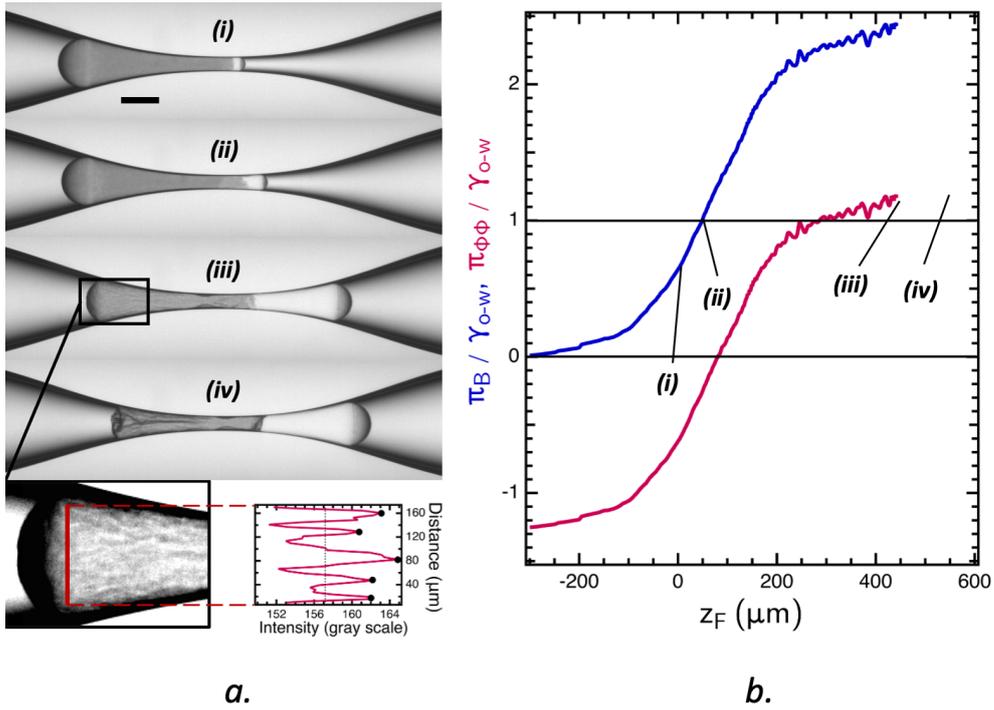


Fig. 6.5 **a.** Images d'une goutte Pickering chargée de particules de 750 nm de rayon s'écoulant dans la contraction à une pression imposée de $\Delta P = 1832 \text{ Pa}$. (i) $t = 13 \text{ ms}$, $z_F = 0$, $Ca = 2.1 \cdot 10^{-4}$; (ii) $t = 25.6 \text{ ms}$, $z_F = 100 \mu\text{m}$, $Ca = 1.3 \cdot 10^{-4}$; (iii) $t = 72.2 \text{ ms}$, $z_F = 465 \mu\text{m}$, $Ca = 1.7 \cdot 10^{-4}$ Longueur d'onde $\lambda = 35 \pm 10 \mu\text{m}$; (iv) $t = 93.3 \text{ ms}$, $z_F = 550 \mu\text{m}$, $Ca = 9 \cdot 10^{-5}$. **b.** Pression de surface axiale (en bleu) et orthoradiale (en rouge) en fonction de la position de l'avant de la goutte z_F .

Nous avons ainsi caractérisé le seuil de pression de surface auquel se produit le flambement. Nous cherchons à présent à relier la longueur d'onde des rides que nous observons à la pression de surface seuil $\pi_{\phi\phi}^c \approx 1.1\gamma_{o/w}$.

6.2 Longueur d'onde de flambement

Dans cette section, nous décrivons la longueur d'onde des rides en modélisant l'interface comme un solide élastique à deux dimensions.

La longueur d'onde des rides est mesurée par analyse d'images à partir de profils du même type que celui présenté en Figure 6.5a. Ce dernier correspond à la ligne rouge sur l'image adjacente (placée en z_B) où toutes les tensions et pressions de surface sont mesurées et calculées. Nous prenons la distance moyenne entre deux maxima d'intensité en z_B , moyennée sur 5 maxima, et nous en déduisons la longueur d'onde : $\lambda = 35 \pm 10 \mu\text{m}$ pour des particules de $r_s = 750 \text{ nm}$.

La Figure 6.7.a. présente les mesures de longueur d'onde en fonction du rayon des particules. Nous constatons une augmentation linéaire de λ avec r_s alors que Vella [65]

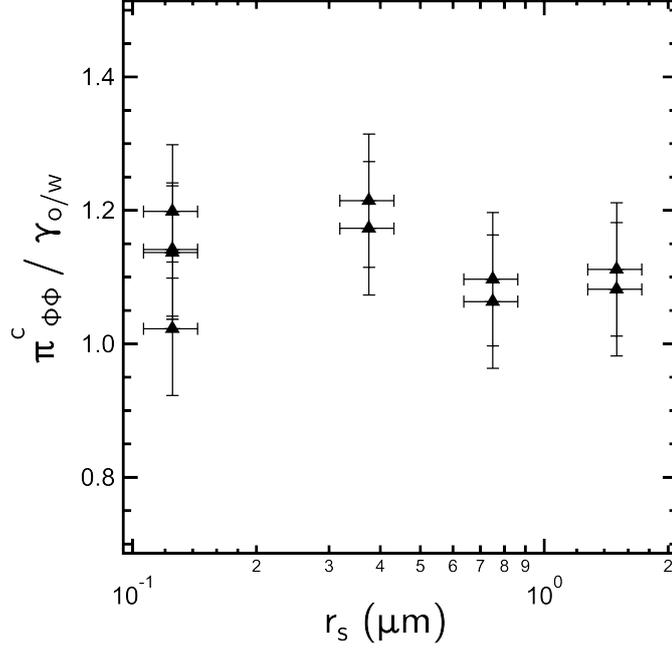


Fig. 6.6 *Pression de surface orthoradiale au seuil de flambement en fonction du rayon des particules.*

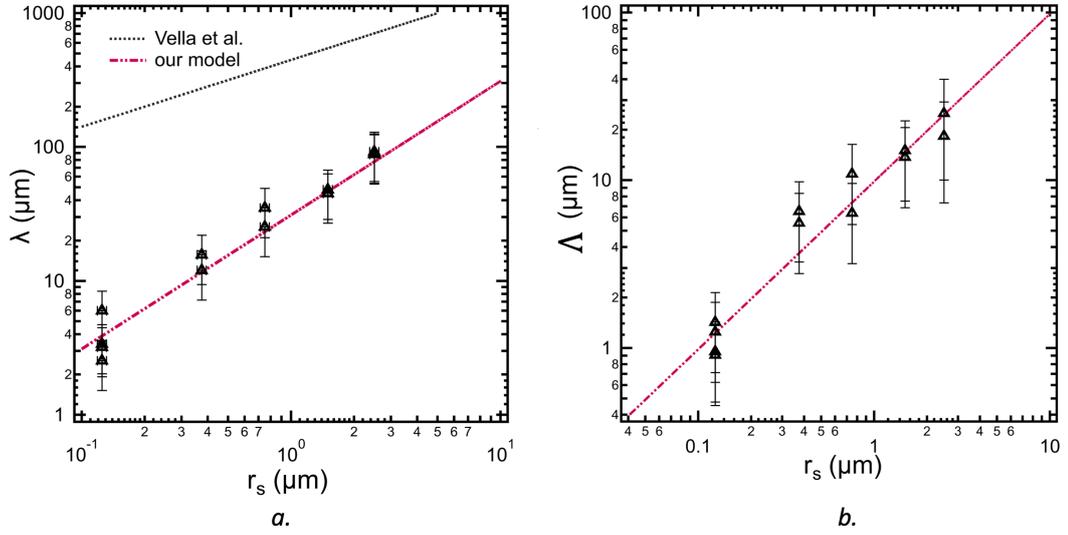


Fig. 6.7 **a.** *Longueur d'onde λ en fonction de r_s . Courbe modèle (rouge) : équation (6.21) avec $\pi_{\phi\phi} \approx 1.1\gamma_{o/w}$.* **b.** *Longueur d'onde multipliée par le paramètre de tension adimensionné en fonction du rayon r_s des particules. Courbe modèle (rouge) : équation (6.22).*

prédit une dépendance en $r_s^{1/2}$ pour une interface couverte de particules statique soumise à compression dans une cuve de Langmuir, mais aussi à la gravité, ce qui n'est pas notre cas.

Nous rappelons que Vella [65] a montré que l'élasticité de l'interface est caractérisée par :

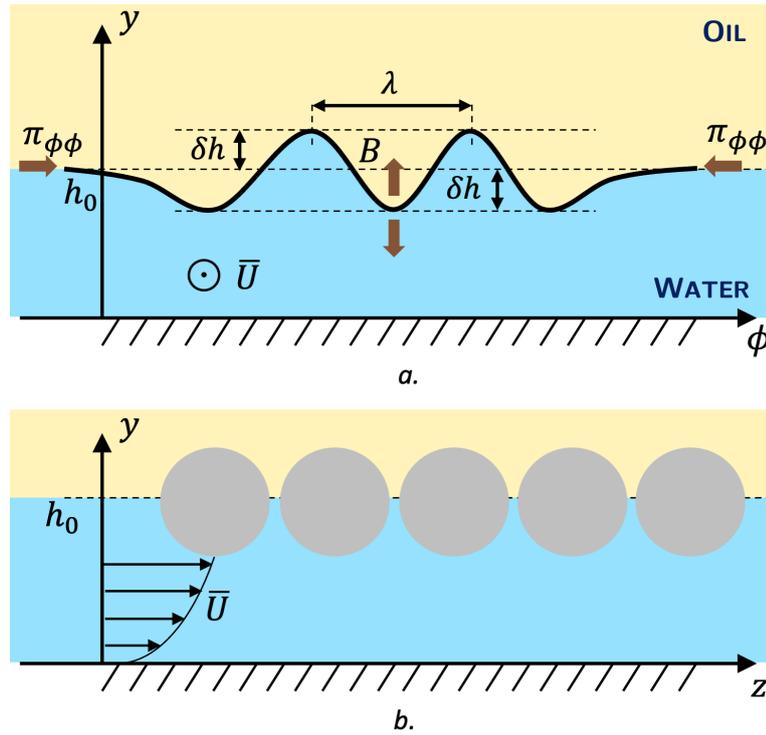


Fig. 6.8 **a.** Représentation schématique du flambement de l'interface et définition des notations. **b.** Représentation schématique de la vitesse axiale moyenne dans le film de lubrification responsable du cisaillement visqueux.

1. Un module d'Young E :

$$E \sim \frac{1 - \nu}{1 - C} \frac{\gamma_{o/w}}{2r_s} \quad (6.13)$$

où $\nu = 1/\sqrt{3}$ est le coefficient de Poisson [65], et C la fraction surfacique en particules.

2. Un module de flexion B :

$$B = \frac{E2r_s^3}{3(1 - \nu^2)} \quad (6.14)$$

En nous appuyant sur le schéma en Figure 6.8.a. qui présente la compression de l'interface et la formation de rides de longueur d'onde λ , nous écrivons un bilan en pression en prenant en compte l'élasticité de l'interface. La pression P se compose d'un terme de compression et d'un terme de courbure :

$$P = (\pi_{\phi\phi} - \gamma_{o/w}) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + B \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \quad (6.15)$$

où h désigne le niveau de l'interface.

Dans le film de lubrification (Figure 6.8 .b.), l'eau suit les équations de Navier-Stokes et l'équation de conservation. Si, \bar{U} est la vitesse moyenne dans le film d'eau, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \eta_e \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial x} = \eta_e \frac{\bar{U}}{h^2} \quad (6.16)$$

6.2. LONGUEUR D'ONDE DE FLAMBEMENT

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U} h}{\partial x} = 0 \quad (6.17)$$

où v est la vitesse et \bar{U} la vitesse moyenne.

Nous supposons des oscillations périodiques de l'interface le long de la circonférence du pore, c'est-à-dire dans la direction ϕ , et posons $h = h_0 + \delta h e^{\omega t + i q x}$, où $\lambda = 2\pi/q$ est la longueur d'onde et $1/\omega$ le taux de croissance de ces oscillations. En substituant cette expression dans les équations (6.15), (6.16) et (6.17), nous obtenons la relation entre la pression de surface orthoradiale $\pi_{\phi\phi}$, le vecteur d'onde $q = 2\pi/\lambda$ et la fréquence ω :

$$\omega = -\frac{h_0^3}{\eta} q^4 \left[(\pi_{\phi\phi} - \gamma_{o/w}) - Bq^2 \right] \quad (6.18)$$

La longueur d'onde qui peut se développer correspond à celle dont le taux de croissance est le plus élevé, soit ω la plus petite. Cela revient à minimiser la pulsation ω par rapport au vecteur d'onde q :

$$\frac{\partial \omega}{\partial q} = -\frac{h_0^3}{\eta} \left[4(\pi_{\phi\phi} - \gamma_{o/w}) q^3 - 6Bq^5 \right] = 0 \quad (6.19)$$

Ce qui donne :

$$q^2 = \frac{4(\pi_{\phi\phi} - \gamma_{o/w})}{6B} \quad (6.20)$$

Cela nous permet d'en déduire l'expression de la longueur d'onde :

$$\lambda = 4\pi \left[\frac{1}{8(1-C)(1+\nu)} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{\pi_{\phi\phi}/\gamma_{o/w} - 1} \right)^{1/2} r_s \quad (6.21)$$

La longueur d'onde λ dépend donc de la pression de surface orthoradiale $\pi_{\phi\phi}$. Nous définissons la longueur d'onde réduite $\Lambda = \lambda \left(\pi_{\phi\phi}/\gamma_{o/w} - 1 \right)^{1/2}$:

$$\Lambda = 4\pi \left[\frac{1}{8(1-C)(1+\nu)} \right]^{1/2} r_s \quad (6.22)$$

Nous pouvons déterminer Λ expérimentalement à partir des mesures de λ et $\pi_{\phi\phi}$. Nos mesures sont tracées sur la Figure 6.7.b. en fonction du rayon des particules r_s . La courbe rouge pointillée correspond à l'équation (6.22). Cette Figure met en évidence l'excellent accord entre notre modèle et nos mesures. Par ailleurs, nous avons montré à la section précédente que la pression de surface orthoradiale seuil à laquelle nous observons le flambement est constante avec une valeur moyenne $\pi_{\phi\phi}^c \approx 1.1\gamma_{o/w}$. La courbe rouge pointillée sur la Figure 6.7.a. correspond à l'équation (6.21) avec $\pi_{\phi\phi} = 1.1\gamma_{o/w}$. Nous constatons à nouveau que ce calcul décrit très bien les données expérimentales avec une dépendance linéaire de la longueur d'onde λ au rayon des particules r_s .

Nous avons ainsi mis au point un modèle permettant de décrire le flambement de

l'interface en considérant que l'interface se comporte comme un solide élastoplastique à deux dimensions d'épaisseur $2r_s$. Ce modèle a été validé sur une gamme de rayons de particules allant de 125 nm à $2.5 \mu m$.

6.3 Seuil d'expulsion des particules

Dans cette section, nous montrons que le modèle précédent pour la longueur d'onde et les caractéristiques géométriques de notre système permettent d'expliquer l'existence d'un seuil d'expulsion des particules selon leur taille.

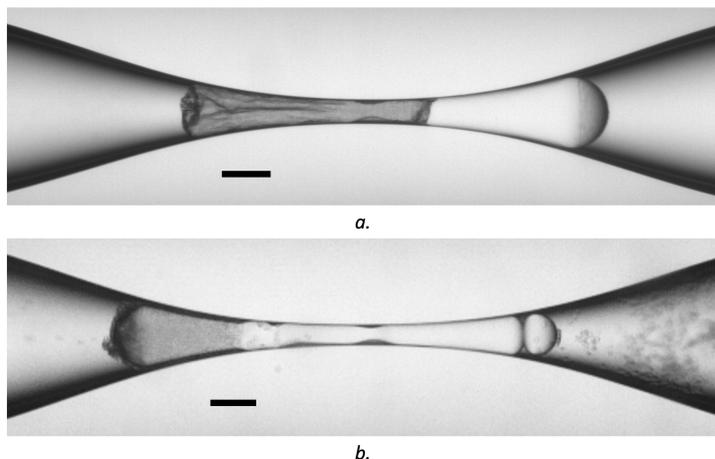


Fig. 6.9 **a.** Image d'une goutte Pickering couverte de particules de $r_s = 750 \text{ nm}$.
b. Image d'une goutte Pickering couverte de particules de $r_s = 5 \mu m$.

La comparaison entre les images *a.* et *b.* sur la Figure 6.9 met en évidence qu'il n'y a pas de formation de rides pour les gouttes couvertes de particules de $r_s = 5 \mu m$: l'accumulation de particules à l'arrière de la goutte conduit directement à leur expulsion, sans flambement.

La Figure 6.10 présente les deux domaines d'observation des rides en blanc, et d'expulsion des particules en gris. Nous superposons à ce diagramme les mesures de la longueur d'onde λ en fonction du rayon des particules r_s . La ligne horizontale verte correspond au rayon initial maximal des gouttes, $R = 150 \mu m$. Il correspond à la longueur d'onde maximale accessible dans notre système. La courbe rouge prédit la longueur d'onde de l'instabilité de flambement qui permet de relaxer la contrainte orthoradiale qui s'accumule à l'arrière. L'intersection entre les courbes verte et rouge indique la limite théorique au-delà de laquelle le flambement ne peut pas se produire. Nous constatons que cette intersection se superpose parfaitement avec la limite entre le domaine où il y a formation de rides et celui où il y a expulsion. Cela correspond à un rayon maximal des particules de $r_s \approx 4 \mu m$. Cela explique que nous n'observons pas de flambement pour les billes de $r_s = 5 \mu m$. Or, le flambement constitue un mécanisme de relaxation de la pression de surface accumulée lorsque l'interface est comprimée à l'arrière. Elle ne peut être dissipée autrement qu'en

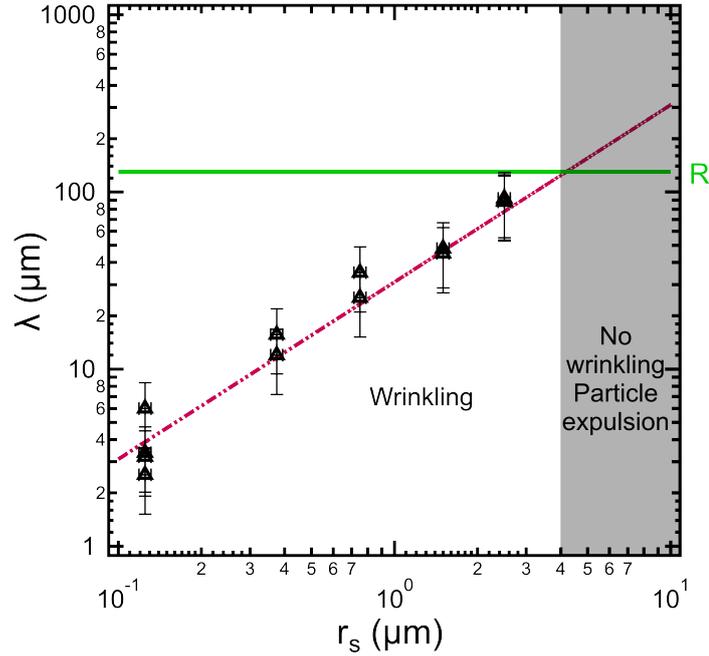


Fig. 6.10 Longueur d'onde de flambement en fonction du rayon des particules. Ligne verte horizontale : le rayon maximum des gouttes dans la contraction, $R = 150 \mu\text{m}$; courbe rouge : équation (6.21) avec le paramètre ajustable $\pi_{\phi\phi} = 1.1\gamma_{o/w}$.

expulsant des particules.

Enfin, pour ces particules de $r_s = 5 \mu\text{m}$, il est difficile d'établir un seuil précis d'expulsion des particules. En effet, il est compliqué d'identifier quand ce phénomène commence exactement. Néanmoins, il correspond à une pression de surface orthoradiale seuil $\pi_{\phi\phi}^{expulsion} > \gamma_{o/w}$, en accord avec une étude théorique récente [76].

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que le flambement de l'interface et la longueur d'onde des rides observées résulte du comportement élastoplastique de l'interface. Notamment, le flambement résulte de la compression orthoradiale de l'interface et se produit systématiquement pour $\pi_{\phi\phi} \approx 1.1\gamma_{o/w}$. Ce comportement, associé aux caractéristiques géométriques du système permet d'expliquer que nous n'observons pas de flambement pour les plus grandes particules de $r_s = 5 \mu\text{m}$, mais plutôt leur expulsion. Nous avons ainsi montré que l'expulsion des particules peut se modéliser comme une impossibilité géométrique au flambement. Nous avons établi un critère prédictif pour l'occurrence de l'expulsion.

La Figure 6.11 présente à nouveau le diagramme général r_s en fonction de Ca établi au chapitre précédent. Nous le complétons avec la limite entre le flambement et l'expulsion (ligne en pointillés horizontale à $r_s = 4 \mu\text{m}$). Dans le cas du mouillage pour $Ca < Ca^*$,

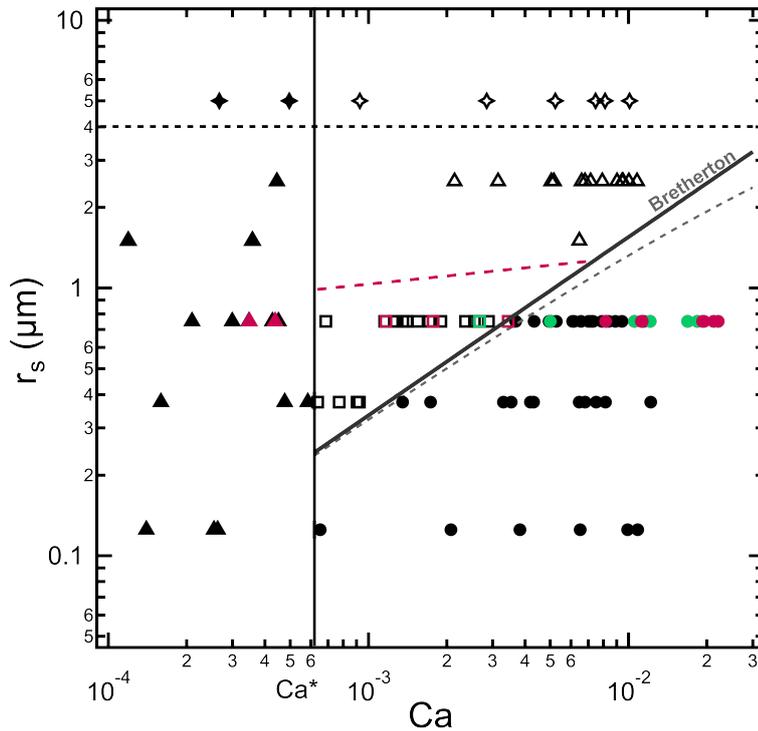


Fig. 6.11 Diagramme général r_s en fonction de Ca résumant les régimes d'écoulement de gouttes Pickering dans une contraction. Ronds pleins : régime de lubrification visqueuse; carrés creux : régime de frottement sans flambement; triangles creux : frottement conduisant au flambement à l'arrière de la goutte; étoiles creuses : frottement conduisant à l'expulsion des particules sans flambement; triangle pleins : mouillage conduisant au flambement à l'arrière; étoiles pleines : mouillage conduisant à l'expulsion de particules sans flambement.

nous observons toujours l'une ou l'autre de ces deux déstabilisations à l'arrière de la goutte. Nous avons établi que pour la géométrie de notre système, le flambement se développe toujours lorsque $r_s < 4 \mu m$, et il y a en revanche toujours expulsion des particules lorsque $r_s > 4 \mu m$. Cette limite reste vérifiée lorsque $Ca > Ca^*$ dans la zone de frottement où $h < r_s$. Dans cette zone, il existe également une autre frontière, celle entre les cas où nous observons le flambement (triangles creux) et celle où nous n'observons pas de flambement pour de plus petites particules (carrés creux). Nous l'avons représentée par une ligne oblique rouge en pointillés. Elle est purement indicative car cette frontière est empirique, nous ne pouvons pas la prédire. Nous savons uniquement qu'elle se situe entre les triangles creux et les carrés creux.

Par ailleurs, l'accumulation de particules et la compression à l'arrière de la goutte génèrent une pression de surface non relaxée : les phénomènes de frottement ou de mouillage, qui freinent et empêchent respectivement le mouvement des particules, ne sont ainsi pas favorables au passage de la goutte et en augmentent le temps de passage en diminuant la tension de surface à l'arrière de la goutte, qui constitue le terme moteur de l'écoulement. Nous discuterons du temps de passage et du seuil de bouchage au chapitre suivant.

Chapitre 7

Condition et temps de passage

Au chapitre 3, nous avons évoqué la condition de passage des gouttes dans la contraction. Nous avons mis en évidence qu'elle nécessite de connaître les tensions interfaciales à l'avant et à l'arrière de la goutte. Nous avons ainsi consacré les Chapitre 4, 5 et 6 à l'étude de l'écoulement de gouttes Pickering pour en déduire les dynamiques interfaciales permettant notamment de mesurer les tensions interfaciales.

Dans ce dernier chapitre, nous revenons donc sur la question de la condition de passage de la goutte dans la contraction. Nous discutons ensuite comment le temps de passage est modifié par l'apparition de gradients de concentration des espèces adsorbées à la surface. Nous mettons en évidence les différences et similitudes entre les gouttes couvertes de tensioactifs et celles couvertes de particules.

7.1 Condition de passage de la goutte

Dans cette section, nous nous intéressons à l'instant où l'avant de la goutte est au centre de la contraction. Cette situation est illustrée en Figure 7.1.a. où un rappel des notations est effectué. Les mesures sont effectuées au minimum de débit lorsque la goutte passe, et lorsqu'elle ne passe pas nous effectuons la mesure dès que $U_F = 0$ (ce qui est équivalent à $Q = 0$). Etant donné la faible variation du rayon autour du centre de la contraction, nos mesures correspondent toujours à des cas $\rho_F \approx r_{cap}(0)$, que la goutte passe ou non.

7.1.1 Goutte couverte de tensioactifs

Au Chapitre 4, nous avons établi que lorsqu'une goutte couverte de tensioactifs passe lentement dans la contraction, le transport par effet Marangoni le long de la goutte suffit à compenser le dépeuplement de l'avant de la goutte généré par l'expansion de surface. Ainsi, pour les faibles taux d'expansion, nous avons toujours $\gamma_B = \gamma_F = \gamma_{cmc}$ et le seuil

CHAPITRE 7. CONDITION ET TEMPS DE PASSAGE

de pression pour le passage de la goutte est alors simplement donné par :

$$\Delta P_{seuil,TA} = 2\gamma_{cmc} \left[\frac{1}{r_{cap}(0)} - \frac{1}{\rho_B} \right] \quad (7.1)$$

Un rappel des notations est effectué sur le schéma en Figure 7.1.

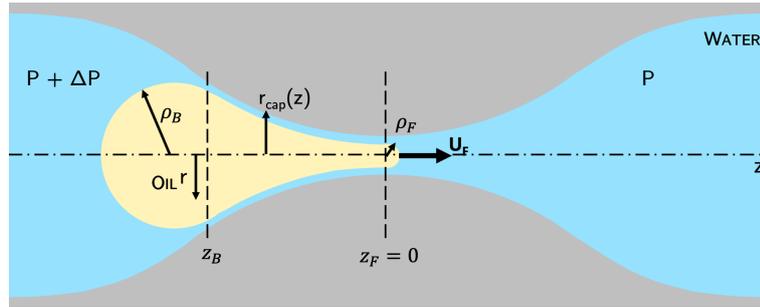


Fig. 7.1 Représentation schématique d'une goutte d'huile dans l'eau traversant la contraction et rappel des notations.

La Figure 7.2 présente les mesures de la différence de pression imposée ΔP normalisée par la pression de Laplace à l'avant de la goutte $2\gamma_{cmc}/r_{cap}(0)$ en fonction du rapport entre le rayon initial de la goutte et le rayon au centre de la constriction $r_{cap}(0)$. Nous constatons que la frontière entre les points où la goutte passe et ceux où elle ne passe pas correspond à une pression qui croît avec le rayon de la goutte. Pour les grandes gouttes, la pression de Laplace à l'arrière de la goutte devient négligeable et le seuil de pression n'est plus donné que par la pression de Laplace à l'avant de la goutte : nous vérifions bien que le seuil de pression normalisé tend vers 1 pour les très grands rayons de goutte. De plus, la courbe bleue, qui correspond au calcul de l'équation (7.1), se superpose parfaitement à la limite entre les points où la goutte passe (ronds pleins) et ceux où elle ne passe pas (ronds creux). Le seuil de pression pour le passage de gouttes couvertes de tensioactifs ne dépend donc que du rayon de la goutte, de la géométrie de la constriction et de la tension interfaciale. Par rapport à une goutte nue, le seul effet des tensioactifs est d'abaisser la tension, mais il n'y a pas d'effet de gradient de concentration en jeu.

7.1.2 Goutte couverte de particules

Au Chapitre 5, nous avons montré que la tension interfaciale à l'avant d'une goutte Pickering est constante et égale à $\gamma_{o/w}$. Nous avons également mis en évidence que la tension interfaciale à l'arrière de la goutte est inférieure à la tension interfaciale de l'interface nue, $\gamma_B < \gamma_{o/w}$. Nous avons expliqué ses variations suivant les cas de figure rencontrés (lubrification visqueuse, frottement des particules sur la paroi, mouillage de l'huile sur la paroi), mais nous ne pouvons pas la prédire. Le seuil de pression pour le passage d'une

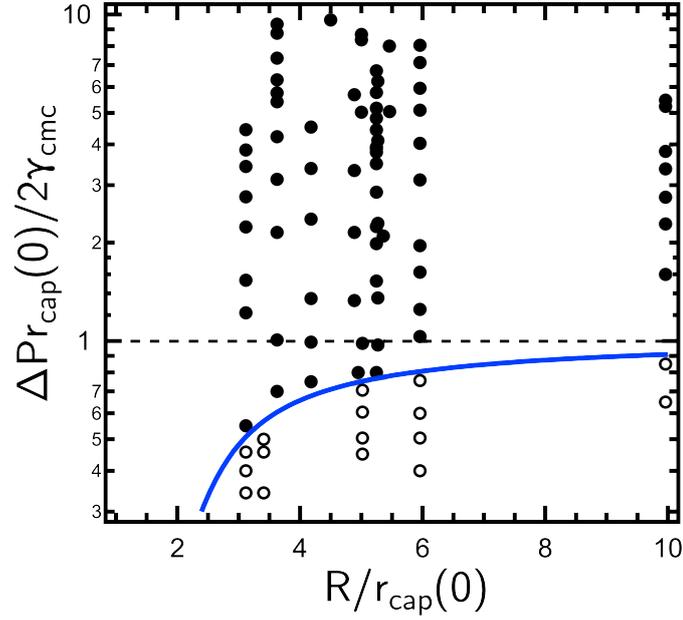


Fig. 7.2 Diagramme présentant la condition de passage pour des gouttes couvertes de CTAB à 5CMC : ΔP normalisé par la pression capillaire $2\gamma_{cmc}/r_{cap}(0)$ en fonction du rapport entre le rayon initial de la goutte et le rayon du centre de la contraction $R/r_{cap}(0)$. Symboles pleins : gouttes qui passent à travers la contraction ; symboles creux : gouttes qui ne passent pas. Courbe bleue : équation (7.1).

goutte Pickering n'est donc pas connu avec précision a priori. Il est donné par :

$$\Delta P_{seuil, Pickering} = 2\gamma_{o/w} \left[\frac{\cos \theta_F}{r_{cap}(0)} - \frac{\gamma_B}{\gamma_{o/w} \rho_B} \right] \quad (7.2)$$

où $\theta_F = 45^\circ$ est l'angle de mouillage à l'avant de la goutte comme illustré sur la Figure 7.3 dans le cas où il y a mouillage, et $\theta_F = 0$ lorsqu'il n'y a pas mouillage.

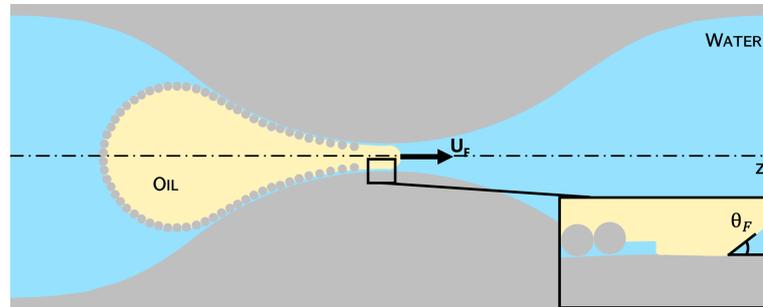


Fig. 7.3 Schéma d'une goutte Pickering mouillante en $z_F = 0$. θ_F : angle de mouillage à l'avant de la goutte.

La Figure 7.4 présente les mesures de la différence de pression imposée ΔP normalisée par la pression de Laplace à l'avant de la goutte $2\gamma_{o/w}/r_{cap}(0)$ (en prenant $\theta_F = 0$) en fonction du rapport entre le rayon initial de la goutte et le rayon au centre de la contraction

CHAPITRE 7. CONDITION ET TEMPS DE PASSAGE

$r_{cap}(0)$ pour des gouttes non mouillantes. Nous observons une évolution similaire au cas des tensioactifs de la frontière entre les points où la goutte ne passe pas (ronds creux) et ceux où la goutte passe (ronds pleins). La courbe noire correspond au calcul de l'équation (7.2) avec $\theta_F = 0$ et $\gamma_B = \gamma_{o/w}$, c'est-à-dire au seuil de passage pour une goutte nue. Nous constatons que cette courbe décrit très bien la frontière entre les gouttes qui passent et celles qui ne passent pas lorsque les gouttes sont grandes. Nous observons en revanche un décalage dans le cas des petites gouttes où le seuil de pression pour le passage de la goutte est alors sous-estimé. Cela s'explique simplement par le fait que pour les grandes gouttes, la contribution de la pression de Laplace à l'arrière de la goutte est faible : le seuil de passage est alors le même que pour une goutte nue. En revanche, cela n'est pas le cas pour les petites gouttes où la diminution de la tension interfaciale à l'arrière γ_B diminue le terme moteur dont la contribution est significative : il est alors nécessaire de compenser en augmentant la pression imposée ΔP pour que la goutte passe par rapport au cas d'une goutte nue.

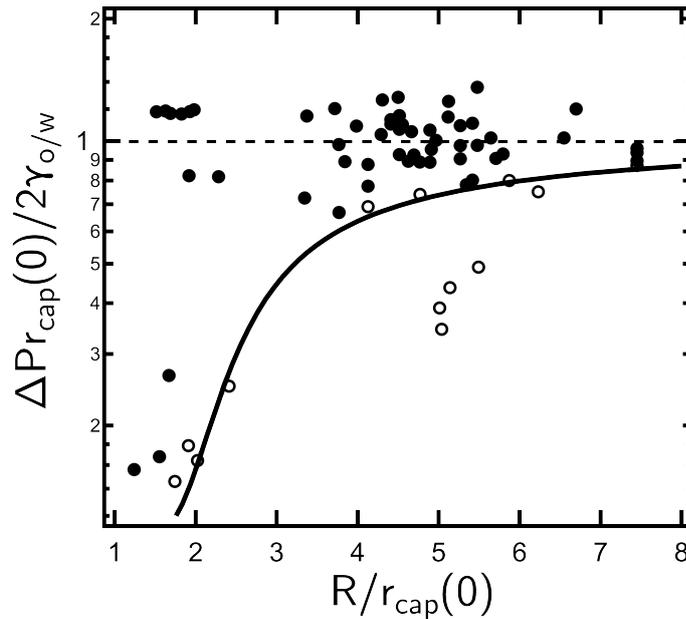


Fig. 7.4 Diagramme présentant la condition de passage pour des gouttes de Pickering couvertes de particules de $r_s = 750$ nm : ΔP normalisé par la pression capillaire à l'avant de la goutte $2\gamma_{o/w}/r_{cap}(0)$ en fonction du rapport entre le rayon initial de la goutte et le rayon du centre de la contraction $R/r_{cap}(0)$. Ronds pleins : gouttes qui passent ; ronds creux : gouttes qui ne passent pas. Courbe noire : équation (7.2) avec $\gamma_B = \gamma_{o/w}$ et $\theta_F = 0^\circ$.

Dans le cas où il y a mouillage (que nous savons distinguer des cas où il n'y a pas mouillage) correspondant aux points verts ajoutés aux précédents sur la Figure 7.5, il faut prendre en compte l'angle de mouillage à l'avant $\theta_F = 45^\circ$ pour évaluer le seuil de pression. La courbe verte correspond ainsi à l'équation (7.2) avec $\theta_F \approx 45^\circ$ et $\gamma_B = \gamma_{o/w}$. Elle décrit

de manière plutôt satisfaisante la frontière entre les triangles verts pleins et creux sur la Figure 7.5, c'est-à-dire les cas où il y a mouillage.

Nous en concluons que le mouillage abaisse le seuil de passage en pression de la goutte par rapport au cas où il n'y a pas de mouillage, à travers le facteur $\cos \theta_F < 1$ qui diminue le terme de pression capillaire à l'avant de la goutte. Néanmoins, le seuil reste toujours le même que celui d'une goutte nue.

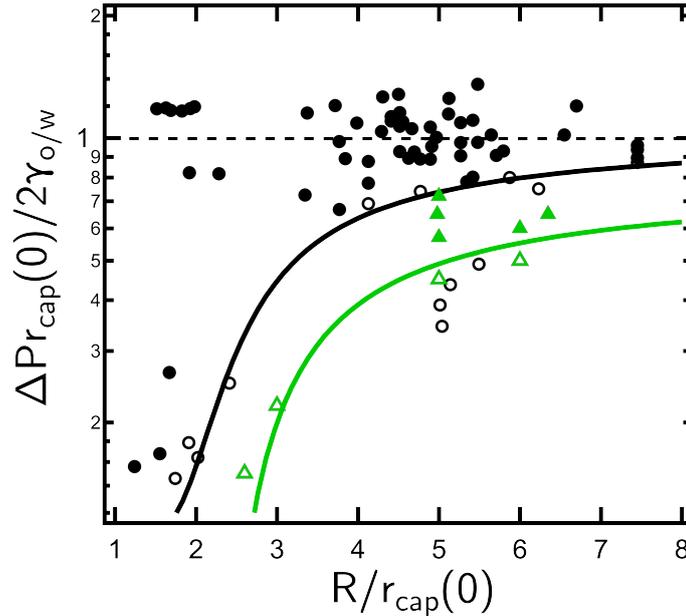


Fig. 7.5 Diagramme présentant la condition de passage pour des gouttes de Pickering couvertes de particules de $r_s = 750$ nm : ΔP normalisé par la pression capillaire à l'avant de la goutte $2\gamma_{o/w}/r_{cap}(0)$ en fonction du rapport entre le rayon initial de la goutte et le rayon du centre de la contraction $R/r_{cap}(0)$. Ronds pleins : gouttes qui passent sans mouillage ; triangles verts pleins : gouttes qui passent avec mouillage ; ronds noirs creux : gouttes qui ne passent pas ; triangles verts creux : gouttes qui ne passent pas et qui mouillent. Courbes noire et verte : équation (7.2) avec $\gamma_B = \gamma_{o/w}$ et respectivement $\theta_F = 0$ et $\theta_F = 45^\circ$.

7.2 Temps de passage de la goutte

Dans la partie précédente, nous avons montré que le seuil de passage est abaissé dans le cas des tensioactifs par la diminution de tension interfaciale à l'avant de la goutte. Dans le cas des Pickering en revanche, il est bien décrit par celui d'une goutte nue. Dans cette section, nous montrons que la présence d'espèces adsorbées à l'interface augmente le temps de passage de la goutte.

Nous définissons arbitrairement le temps de passage comme le temps nécessaire au centre de masse de la goutte repéré par la position z_G pour se déplacer de z_1 à z_2 , où z_1 est la position le long de l'axe z à laquelle la goutte commence à perdre sa forme sphérique,

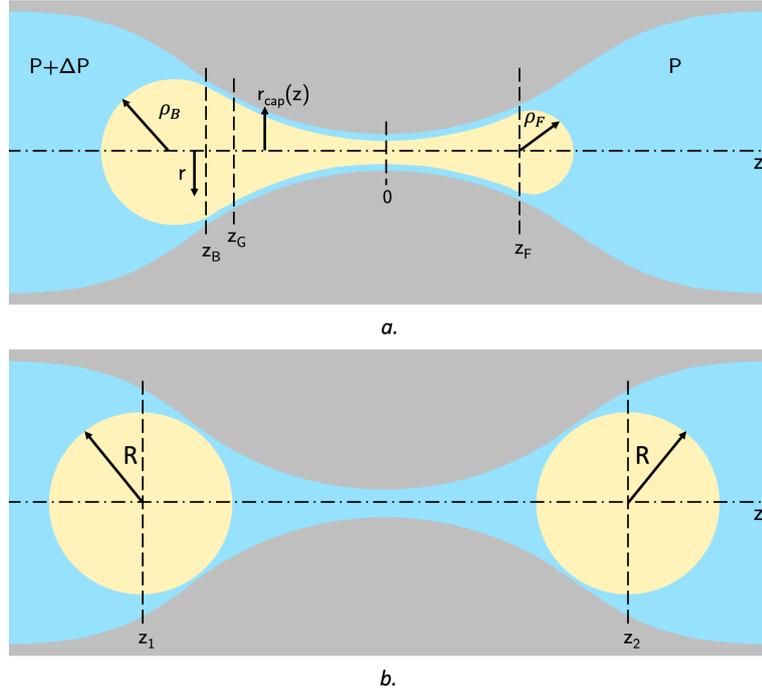


Fig. 7.6 **a.** Représentation schématique d'une goutte d'huile dans l'eau traversant la contraction et rappel des notations. **b.** Représentation des positions d'entrée et de sortie de la goutte en z_1 et z_2 lorsque $\rho_B = \rho_F = R$ avec R le rayon initial de la goutte.

et z_2 la position à laquelle la forme sphérique est récupérée. Le temps de passage peut être directement mesuré d'une part, et nous pouvons le calculer à partir du débit d'autre part :

$$t_p = \int_{z_1}^{z_2} \frac{\pi r_{cap}^2(z)}{Q(z)} dz \quad (7.3)$$

Nous rappelons ici l'expression du débit qui sera utile dans la suite :

$$Q = \frac{1}{\Psi} \left(\Delta P + \frac{2\gamma_B}{\rho_B} - \frac{2\gamma_F}{\rho_F} \right) \quad (7.4)$$

avec Ψ la résistance hydrodynamique. Dans le cas du calcul, les variations en z de ρ_B et ρ_F sont déterminées à partir de la conservation du volume appliquée à la goutte d'un rayon initial R se déformant dans la contraction dont nous connaissons le profil (variation de $r_{cap}(z)$). Les valeurs prises pour γ_B et γ_F sont détaillées dans la section suivante.

7.2.1 Goutte couverte de tensioactifs

Nous avons montré précédemment que le seuil de pression pour le passage n'est pas modifié par la présence de tensioactifs. Pour des taux d'expansion de surface important en revanche, nous avons mesuré de grandes variations de la tension interfaciale à l'avant de la goutte au Chapitre 4. Nous nous attendons donc à une augmentation du temps de

passage de la goutte.

Pour le cas des tensioactifs, nous calculons le temps de passage à partir des équations (7.3) et (7.4) avec $\gamma_B = \gamma_{cmc}$. Nous avons obtenu une courbe maîtresse pour la variation de la tension interfaciale à l'avant γ_F avec le taux d'expansion de la surface \dot{A} au Chapitre 4. Nous déterminons à partir de cette courbe une expression empirique qui permet de calculer la tension interfaciale γ_F à chaque position z à partir du taux d'expansion de la surface \dot{A} . Puisque le taux d'expansion lui-même dépend du débit, une équation vérifiée par Q est obtenue, et est ensuite résolue numériquement et injectée dans l'équation (7.3). Nous obtenons ainsi le temps de passage calculé par intégration de ce débit.

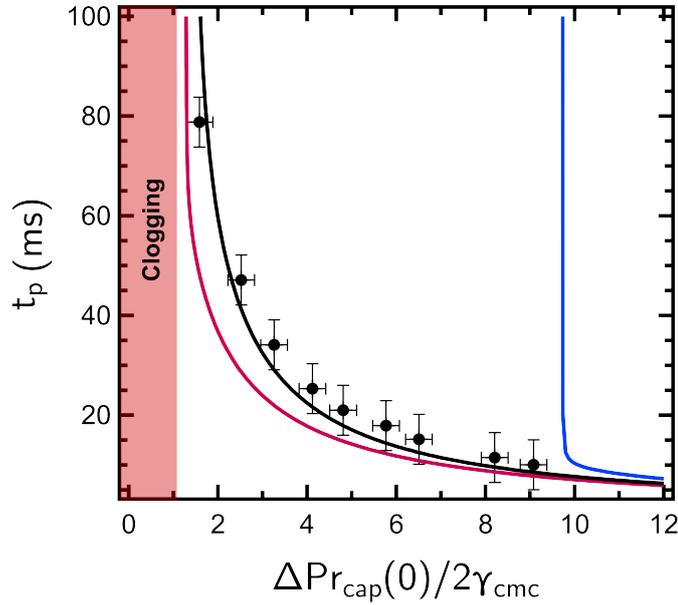


Fig. 7.7 Temps de passage d'une goutte chargée en tensioactif en fonction de la différence de pression imposée normalisée par la pression capillaire à l'avant de la goutte pour un rayon de goutte fixé à $R = 125 \mu m$. Le temps est celui nécessaire à la goutte pour traverser la contraction, c'est-à-dire passer de la position z_1 à z_2 (voir Figure 7.6.b.). Aux données expérimentales (symboles) sont superposés les temps prédits pour une tension interfaciale constante à l'avant, respectivement, γ_{cmc} (courbe rouge) et $\gamma_{o/w}$ (courbe bleue). Le temps de traversée prédit lorsque la tension interfaciale avant est modifiée par l'expansion de la surface est représenté par la courbe noire.

Les mesures de t_p sont présentées sur la Figure 7.7 en fonction de la pression imposée normalisée par la pression de Laplace à l'avant de la goutte $2\gamma_{cmc}/r_{cap}(0)$, ainsi que le temps de passage numériquement intégré donné par l'équation (7.3). Elles sont comparées au temps de passage pour des tensions interfaciales constantes à l'avant de la goutte, respectivement pour une goutte nue ($\gamma_F = \gamma_{o/w}$, courbe bleue) et avec une interface saturée ($\gamma_F = \gamma_{cmc}$, courbe rouge). Le seuil de passage en pression correspond à la valeur de pression pour laquelle t_p devient infini. Comme prévu, le temps de passage est

fortement diminué par l'ajout de tensioactifs (écart entre courbe rouge et courbe bleue), et non perturbé en considérant l'effet des gradients de concentration. Les temps de passage expérimentaux sont bien décrits par ceux prédits, mettant l'accent sur la pertinence du modèle simple que nous avons utilisé. Les temps prédits sont supérieurs à ceux pour lesquels aucun gradient de concentration ne se développe (tension interfaciale constante, $\gamma_F = \gamma_{cmc}$) et l'effet est renforcé à proximité du seuil de passage. Par exemple, le temps est presque deux fois plus grand pour une différence de pression deux fois plus grande que le seuil de passage. Bien que modéré, l'effet devrait être amplifié pour les gouttes passant dans plusieurs contractions. Par conséquent, les gradients de concentration de surface induits doivent être pris en compte afin de prédire entièrement l'écoulement de gouttes chargées de tensioactif dans les milieux poreux.

7.2.2 Goutte couverte de particules

Pour une goutte couverte de particules, nous avons montré que les variations de tension interfaciale à l'arrière impactent faiblement le seuil de passage de la goutte. En revanche, la pression capillaire étant le terme moteur de l'écoulement de la goutte dans la contraction, nous pouvons supposer que sa diminution intégrée sur toute la durée du passage de la goutte va avoir un impact non négligeable sur le temps de passage de la goutte Pickering.

À la différence des gouttes couvertes de tensioactifs, nous ne disposons pas de relation explicite reliant la tension interfaciale à l'arrière de la goutte γ_B à l'un des paramètres de l'écoulement tel que ΔP ou Ca . Nous ne pouvons ainsi pas calculer le temps de passage de la goutte. Nous pouvons en revanche le mesurer et comparer ces mesures à des temps calculés pour des valeurs constantes de la tension interfaciale à l'arrière, telles que $\gamma_B = 0$ et $\gamma_B = \gamma_{o/w}$.

La Figure 7.8 présente les mesures de temps de passage pour une goutte Pickering de rayon donné $125 \pm 25 \mu m$ en fonction de la pression imposée normalisée par la pression à l'avant de la goutte $2\gamma_{o/w}/r_{cap}(0)$. Ces mesures sont comparées aux temps calculés avec les équations (7.3) et (7.4) avec $\gamma_F = \gamma_{o/w}$ et respectivement $\gamma_B = \gamma_{o/w}$ pour la courbe rouge et $\gamma_B = 0$ pour la courbe bleue. Nous observons que les symboles pleins — qui correspondent au régime de lubrification visqueuse — présentent tous un temps de passage supérieur au cas d'une interface nue (courbe rouge). Ceux-ci sont néanmoins majorés par la courbe bleue. En revanche, lorsqu'il y a frottement entre les particules et la paroi, la différence avec une interface nue est bien plus quantitative avec un changement d'ordre de grandeur pour les cas à plus haute pression et plus grande taille de billes. Le rayon des particules, et plus précisément le rapport entre l'épaisseur du film de lubrification et le rayon des particules h/r_s a donc une influence quantitative sur le temps de passage des gouttes, mais pas sur le seuil de passage. Le rayon des particules doit par ailleurs être comparé au rayon de la contraction. En effet, nous avons évoqué en introduction de cette thèse l'intérêt de se placer dans le cas où le rapport entre le rayon de la contraction et le rayon

des particules $r_{cap}(0)/r_s$ est inférieur à 7, car cela correspond à la condition de bouchage par pontage pour des particules libres en suspension. Nous souhaitons ainsi évaluer si cette condition restait valable dans le cas des gouttes couvertes de telles particules. Nous nous sommes placés dans ce cas de figure en utilisant des particules de $r_s = 5 \mu m$ pour un rayon au centre de la contraction de $r_{cap}(0) = 25 \mu m$, soit $r_{cap}(0)/r_s = 5$. Toutefois, dans le cas d'une goutte unique, trop peu de particules s'accumulent à l'avant de la goutte pour que l'effet puisse exister. Ce cas de figure serait à envisager pour l'écoulement de nombreuses gouttes dans la contraction avec éjection de particules.

Enfin, nous rappelons que dans le cas où il y a mouillage de l'huile sur la paroi du canal, le seuil de passage en pression de la goutte est abaissé : c'est donc sans surprise que nous observons que tous les points correspondant à du mouillage sur la Figure 7.8 se situent à gauche de la courbe rouge — correspondant au temps de passage théorique d'une goutte nue non mouillante. Qualitativement, cela s'explique par le fait que le mouillage revient à abaisser la tension interfaciale à l'avant en la multipliant par $\cos \theta_F < 1$. Pour le calcul du temps de passage, abaisser la tension interfaciale à l'avant revient à augmenter celle à l'arrière et donc à décaler les courbes calculées vers la gauche, ce qui explique ce décalage vers la gauche des points où nous observons le mouillage.

Remarque : nous montrons en Annexe E que le temps de passage des gouttes Pickering est largement augmenté par l'augmentation de la viscosité de l'huile.

7.3 Conclusion

Après avoir mis en évidence les dynamiques interfaciales qui ont lieu le long de la goutte lors de son écoulement dans la contraction lors des chapitres 4, 5 et 6, ce chapitre a proposé une synthèse sur la condition de passage des gouttes et leurs temps de passage.

Nous avons en outre mis en évidence que, comme pour des gouttes non couvertes, la condition de passage est donnée par la différence de pression capillaire entre l'avant et l'arrière de la goutte et n'est pas sensible aux phénomènes de transport à l'interface. En revanche, de manière contre intuitive, la limite en pression est abaissée dans le cas où le film de lubrification disparaît et que l'huile mouille la paroi. Notre modèle permet de prédire le seuil de passage en pression dans ces deux cas.

Néanmoins, le temps de passage est augmenté par le transport des espèces adsorbées le long de la goutte, que ce soit pour les tensioactifs ou les particules. Dans le cas des particules solides, le frottement des particules sur le canal lorsque $h < r_s$ peut augmenter le temps de passage d'un ordre de grandeur environ.

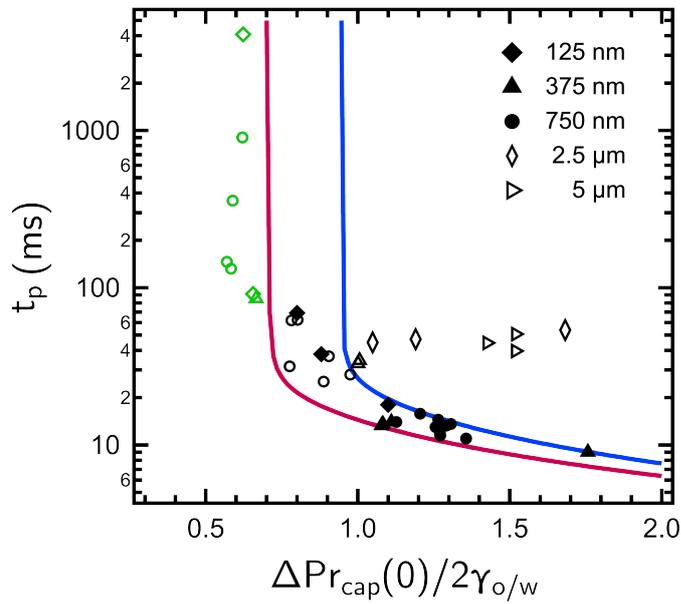


Fig. 7.8 Temps de passage de gouttes chargées de particules en fonction de la différence de pression imposée pour un rayon de goutte constant $R = 125 \pm 25$. Le temps est celui nécessaire à la goutte pour traverser la contraction, c'est-à-dire passer de la position z_1 à z_2 (voir Figure 7.6.b.). Symboles verts : mouillage ; symboles noirs creux : frottement ; symboles noirs pleins : lubrification visqueuse. Courbes pleines : équation (7.3) avec $\gamma_F = \gamma_{o/w}$, et respectivement $\gamma_B = \gamma_{o/w}$ pour la courbe rouge, et $\gamma_B = 0$ pour la courbe bleue. Temps calculés pour $R = 125 \mu m$.

Conclusions et perspectives

Lors de cette thèse, nous avons mis en place un système modèle permettant l'étude de l'écoulement de gouttes couvertes de tensioactifs ou de particules dans une contraction mimant un pore unique. Nous avons notamment mis en place des techniques de mesure par analyse d'images permettant de caractériser l'écoulement de ces gouttes dans une contraction.

Nous avons d'abord observé l'apparition de gradients de concentration en espèces adsorbées avec l'avant de la goutte dénudé. Nous avons ensuite mis en évidence que ces derniers génèrent des gradients de pression de surface qui rappellent efficacement les espèces adsorbées vers l'avant dans certaines conditions que nous avons identifiées : dans le cas des tensioactifs, ces gradients de concentration n'existent qu'au-delà d'un seuil de taux d'expansion de la surface avant de la goutte. En-deçà, un effet Marangoni repeuple en tensioactifs l'interface avant de la goutte et la tension interfaciale reste homogène le long de la goutte. Dans le cas des Pickering, des gradients de concentration en particules adsorbées existent quelles que soient les conditions.

Dans le cas des gouttes couvertes de particules, l'intégrité de la goutte est préservée lorsque le rappel des particules vers l'avant n'est ralenti que par le cisaillement visqueux dans le film de lubrification entre la goutte et la paroi. Ce rappel peut par ailleurs être empêché si l'huile mouille le canal. Il peut également être ralenti par frottement solide des particules sur le canal. Dans l'ensemble de ces cas, le flux des particules rappelées vers l'avant a été décrit par nos modèles et est en excellent accord avec nos mesures.

Si les billes ne peuvent pas revenir suffisamment rapidement vers l'avant, elles s'accumulent à l'interface arrière. Cette accumulation peut conduire au flambement de l'interface arrière et, dans certains cas, à l'expulsion plus ou moins importante de particules individuelles ou sous formes d'agglomérats contenant de l'huile en petite quantité. Les cas les plus critiques sont observés lorsque la goutte traverse la contraction à basse vitesse et qu'elle est couverte de particules dont le rayon correspond seulement à une fraction de celui du canal.

Nous avons développé des modèles théoriques permettant de préciser les frontières entre ces différents régimes. Nous avons en outre montré que ces frontières dépendent de paramètres adimensionnés simples.

Pour les gouttes couvertes de tensioactifs ou de particules, la condition de passage à

CHAPITRE 7. CONDITION ET TEMPS DE PASSAGE

travers un pore est donnée par la différence de pression capillaire entre l'avant et l'arrière de la goutte, comme pour des gouttes non couvertes, et n'est pas sensible aux phénomènes de transport à l'interface. En revanche, de manière contre intuitive, la limite en pression est abaissée dans le cas où le film de lubrification disparaît et où l'huile mouille la paroi. Notre modèle permet de prédire le seuil de passage en pression dans ces deux cas. Néanmoins, le temps de passage est augmenté par le transport des espèces adsorbées le long de la goutte, que ce soit pour les tensioactifs ou les particules.

Ce travail ouvre la voie à l'étude de l'écoulement d'un grand nombre de gouttes dans plusieurs contractions dans le but de comprendre l'écoulement d'une émulsion de Pickering dans un milieu poreux. L'expulsion de particules observée dans certains cas suggère notamment la possibilité que ce mécanisme soit responsable de l'accumulation de particules solides à l'entrée d'un milieu poreux lors de l'écoulement d'une émulsion de Pickering. Il serait intéressant d'étudier le cas du passage d'une émulsion concentrée de gouttes Pickering dont le rayon initial est plus petit que celui de la contraction pour comparer leur comportement collectif avec celui de particules solides dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, ce travail a étudié le cas de gouttes Pickering couvertes de particules monodisperses. Il serait intéressant d'étudier l'influence de la polydispersité des billes sur l'écoulement de ces gouttes, et notamment sur la longueur d'onde de flambement et le seuil d'expulsion des particules.

Annexe A

Calcul du taux d'expansion surfacique à l'avant d'une goutte couverte de tensioactifs

Dans cette annexe, nous détaillons le calcul du taux d'expansion de surface \dot{A} à l'avant de la goutte lorsqu'elle passe dans la contraction. Son expression générale est :

$$\dot{A} = \frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dt} \quad (\text{A.1})$$

où S_F est la surface de la calotte sphérique avant donné par

$$S_F = \int_0^{\frac{\pi}{2}-\alpha} 2\pi\rho_F^2 \sin\beta d\beta = 2\pi\rho_F^2 \left(\frac{1 - \sin\alpha}{\cos^2\alpha} \right) \quad (\text{A.2})$$

Lorsque l'avant de la goutte se déplace d'une distance $dz = z_F(t+dt) - z_F(t)$, l'expansion de sa surface résulte de deux contributions, comme représenté en Figure A.1. La première correspond à l'expansion de la calotte sphérique avant (ligne pointillée rouge sur la Figure A.1), et la seconde est due à une surface additionnelle s'étalant sur la paroi du capillaire (ligne verte). La variation totale de la surface est ainsi donnée par

$$dS_F = dz \frac{\partial}{\partial z} \left[2\pi\rho_F^2(z) \frac{1 - \sin\alpha(z)}{\cos^2\alpha(z)} \right] + 2\pi\rho_F(z) \frac{dz - U_{int} \frac{dz_F}{U_F}}{\cos\alpha(z)} \quad (\text{A.3})$$

où α est l'angle entre la tangente à la surface de la goutte en z_F et l'axe horizontal. Etant donné que $U_{int} \ll U_F$, le taux d'expansion de la surface peut être estimé en bonne approximation par :

$$\dot{A} = \frac{\frac{\partial}{\partial z} \left[2\pi\rho_F^2(z) \frac{1 - \sin\alpha(z)}{\cos^2\alpha(z)} \right] + \frac{2\pi\rho_F(z)}{\cos\alpha}}{2\pi\rho_F^2(z) \frac{1 - \sin\alpha(z)}{\cos^2\alpha(z)}} U_F \quad (\text{A.4})$$

ANNEXE A. CALCUL DU TAUX D'EXPANSION SURFACIQUE À L'AVANT D'UNE GOUTTE COUVERTE DE TENSIOACTIFS

En pratique, l'ensemble des paramètres géométriques de l'équation (A.4) peuvent être mesurés par analyse d'images, tout comme la vitesse de l'avant de la goutte U_F : cela permet la mesure du taux d'expansion de la surface à l'avant de la goutte.

Nous montrons par ailleurs qu'au centre de la contraction, l'expression de \dot{A} se simplifie considérablement. En effet, le rayon de l'avant de la goutte varie très peu dans la partie centrale de la contraction. En conséquence, la surface de la calotte avant varie peu également. Le terme de variation de surface de la calotte (terme de gauche au numérateur de l'équation (A.4)) est donc négligeable devant le terme correspondant à l'étalement sur la paroi du canal (terme de droite au numérateur de l'équation (A.4)). De plus, au centre de la contraction, $\alpha = 0$. Dans ces conditions, l'expression de \dot{A} au centre de la contraction devient simplement :

$$\dot{A} = \frac{U_F}{\rho_F} \quad (\text{A.5})$$

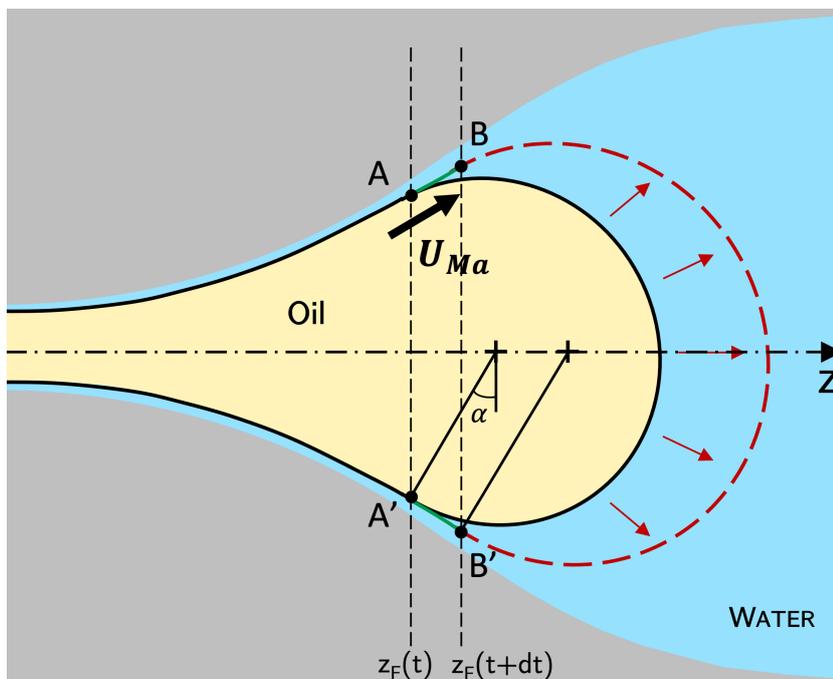


Fig. A.1 Représentation schématique de la goutte à deux instants successifs montrant comment sa surface se dilate. Surface S_F prise entre A et A' à t , et entre B et B' à $(t+dt)$. Par commodité pour que le schéma soit clair, la goutte est représentée au-delà de la position du minimum de débit.

Les taux d'expansion de surface mesurés au centre de la contraction avec l'équation (A.4) sont présentés en Figure A.2 pour des gouttes couvertes de CTAB à différentes concentrations en tensioactif dans la phase aqueuse (externe). Tous les points se regroupent sur une droite à laquelle se superpose parfaitement le calcul de l'équation (A.5) en prenant $\rho_F = r_{cap}(0) = 25 \mu m$.

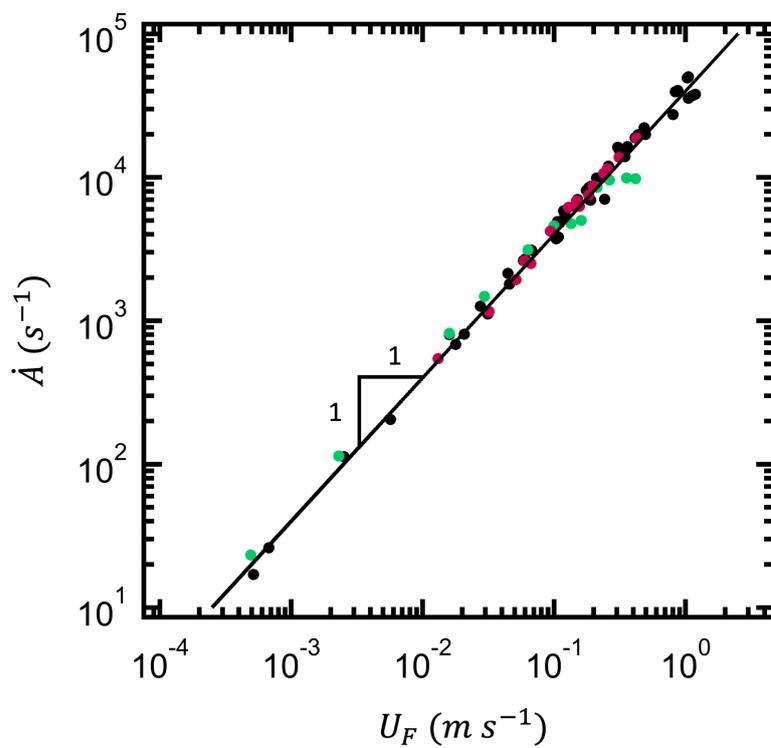


Fig. A.2 Mesure du taux d'expansion de surface \dot{A} au centre de la contraction en fonction de U_F pour des gouttes couvertes de CTAB passant dans la contraction. Points verts : $[CTAB] = CMC$. Points noirs : $[CTAB] = 5CMC$. Points rouges : $[CTAB] = 10CMC$.

ANNEXE A. CALCUL DU TAUX D'EXPANSION SURFACIQUE À L'AVANT
D'UNE GOUTTE COUVERTE DE TENSIOACTIFS

Annexe B

Calcul de la tension de surface pour les gouttes couvertes de tensioactifs lorsque Ma est fixé

Dans le chapitre 4, nous avons montré que pour de faibles taux d'expansion de surface ($\dot{A} < \dot{A}_{th} = 8.10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$), l'effet Marangoni généré par le gradient de tension de surface suffit à repeupler l'avant de la goutte. Nous avons montré que la diffusion des tensioactifs est trop lente pour repeupler l'interface à l'avant de la goutte, nous pouvons donc établir que pour des taux d'expansion de surface inférieurs à $< \dot{A}_{th}$, l'effet Marangoni domine et permet de repeupler l'avant. Pour des valeurs supérieures, il ne suffit plus et la concentration interfaciale en tensioactif chute. Il en résulte une augmentation de la tension interfaciale. Le seuil, qui correspond à l'équilibre des deux phénomènes, est obtenu pour $Ma = 1$. En raisonnant en ordre de grandeur, cela nous a permis de déduire par le calcul $\dot{A}_{th} = 8.10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ au Chapitre 4. Nous proposons ici le raisonnement inverse, c'est-à-dire que nous exploitons l'expression du nombre Marangoni pour établir une prédiction de l'évolution de la tension interfaciale avec le nombre Marangoni Ma comme paramètre ajustable.

Nous rappelons l'expression du nombre Marangoni établie au Chapitre 4 (équation (4.23)) :

$$Ma = 0.67 \frac{\partial \gamma}{\partial z} \frac{r_{cap}}{\eta_e^{1/3} U_F^{1/3} \gamma_F^{2/3}} \quad (\text{B.1})$$

où η_e désigne la viscosité de la phase externe (l'eau ici). En faisant l'approximation $\partial \gamma / \partial z = (\gamma_F - \gamma_{cmc}) / L$ (où L est la longueur de la goutte), nous obtenons une équation du troisième degré en γ_F à partir de l'équation (B.1). Nous la résolvons numériquement en prenant les paramètres mesurés $L = 500 \text{ } \mu\text{m}$ (longueur mesurée de la goutte) et $r_{cap} = 25 \text{ } \mu\text{m}$ (rayon au centre de la contraction) pour différentes valeurs du nombre Marangoni Ma que nous prenons ici comme paramètre ajustable.

Sur la Figure B.1, nous avons repris les mesures de tension interfaciale présentées au Chapitre 4 pour le CTAB. Pour une valeur ajustée du nombre Marangoni $Ma = 0.1$,

ANNEXE B. CALCUL DE LA TENSION DE SURFACE POUR LES GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS LORSQUE MA EST FIXÉ

le calcul (courbe bleue sur la Figure B.1) décrit parfaitement l'évolution de la tension interfaciale, en respectant à la fois le taux d'expansion de surface seuil, et la forme de la courbe.

Notons néanmoins que nous avons choisi arbitrairement de prendre le nombre Marangoni Ma comme paramètre ajustable, et de réaliser le calcul du flux de tensioactifs à l'avant de la goutte en z_F avec un gradient s'exerçant sur toute la longueur de la goutte. Or, la tension interfaciale pourrait très bien être constante sur toute une portion de la goutte, à l'avant comme à l'arrière, ce que nous ne pouvons mesurer. L'équation (B.1) montre de plus que le problème est très sensible aux valeurs des paramètres géométriques choisis. Nous pourrions donc ainsi fixer $Ma = 1$ et ajuster les paramètres géométriques en se déplaçant le long de la goutte.

Quoi qu'il en soit, ces considérations montrent que le modèle développé permet de décrire remarquablement bien les données expérimentales qui se superposent toutes sur une courbe maîtresse.

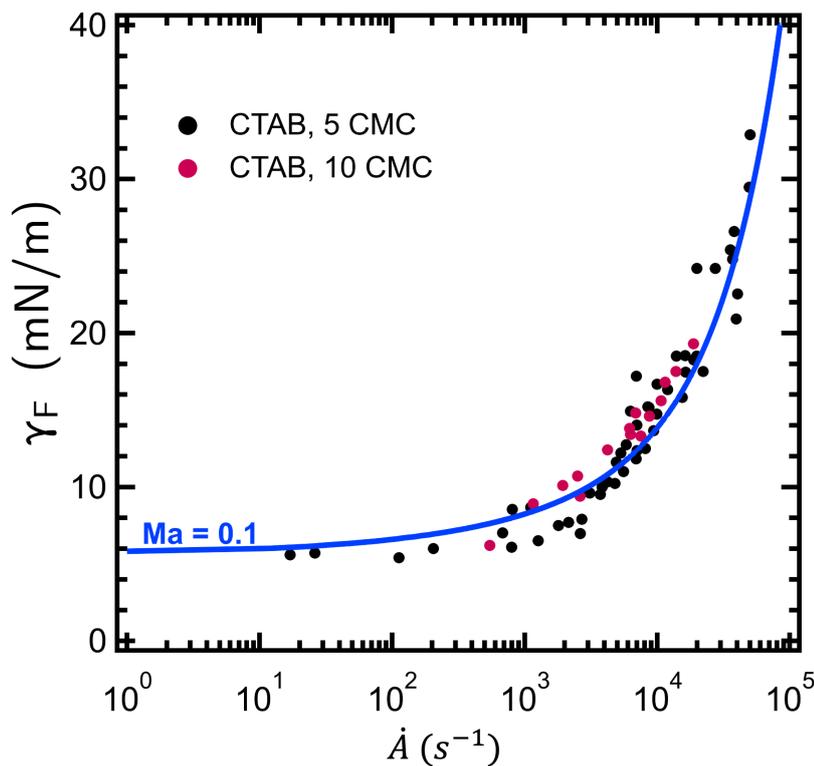


Fig. B.1 Tension interfaciale en fonction du taux d'expansion de surface $\dot{A}(s^{-1})$ pour le CTAB à 5CMC (points noirs) et 10CMC (points rouges). Courbe bleue foncée : résolution équation (B.1) sur γ_F avec $Ma = 0.1$.

Annexe C

Formation de pointes à l'arrière de gouttes couvertes de tensioactifs

Dans cette annexe, nous décrivons la formation de pointes à l'arrière de gouttes couvertes de tensioactifs. Au Chapitre 4, nous avons étudié et modélisé les cas où le profil de la goutte reste axisymétrique. Nous montrons ici que pour des vitesses plus élevées, la ligne de contact à l'arrière de la goutte adopte un profil beaucoup plus complexe dont la modélisation dépasse le cadre de cette thèse.

La séquence d'images présentée en Figure C.1 montre une expérience réalisée à une pression $\Delta P = 3000$ Pa, et avec une viscosité $\eta_e = 0.89$ mPa.s. Elle correspond à la même séquence que celle présentée en section 2 du Chapitre 4. A partir de l'image C.1(ii), la ligne de contact devient asymétrique et nous observons la formation d'une pointe. Sur les images suivantes, nous observons le fractionnement de cette pointe en gouttelettes. A partir de cette image, nous ne mesurons donc plus les paramètres Ca_B et θ_B car la morphologie de la ligne de contact et la multiplicité des points de contact z_B possibles rend la mesure impossible.

Avec les mêmes notations qu'en section 2 du Chapitre 4, nous présentons les mesures d'angle θ_B en fonction du nombre capillaire Ca_B sur la Figure C.2. Nous constatons que la mesure de l'angle θ_B dévie du modèle hydrodynamique développé au Chapitre 4 correspondant à l'équation (4.32). L'angle sature à une valeur située autour 135° alors que Ca_B continue d'augmenter. La déviation correspond au moment où les pointes se forment. Ainsi, le modèle de Cox ne décrit plus le comportement de la ligne de contact lorsque des pointes se forment. Par ailleurs, nous ne proposons pas de mesure une fois que l'arrière de la goutte a passé le centre de la contraction : la ligne de contact ralentit alors et son comportement est trop complexe.

La séquence d'images présentée en C.3 présente une expérience réalisée exactement dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres que celle présentée en Figure C.1. Ces deux séquences d'images sont synchronisées. Cela permet de mettre en évidence

ANNEXE C. FORMATION DE POINTES À L'ARRIÈRE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

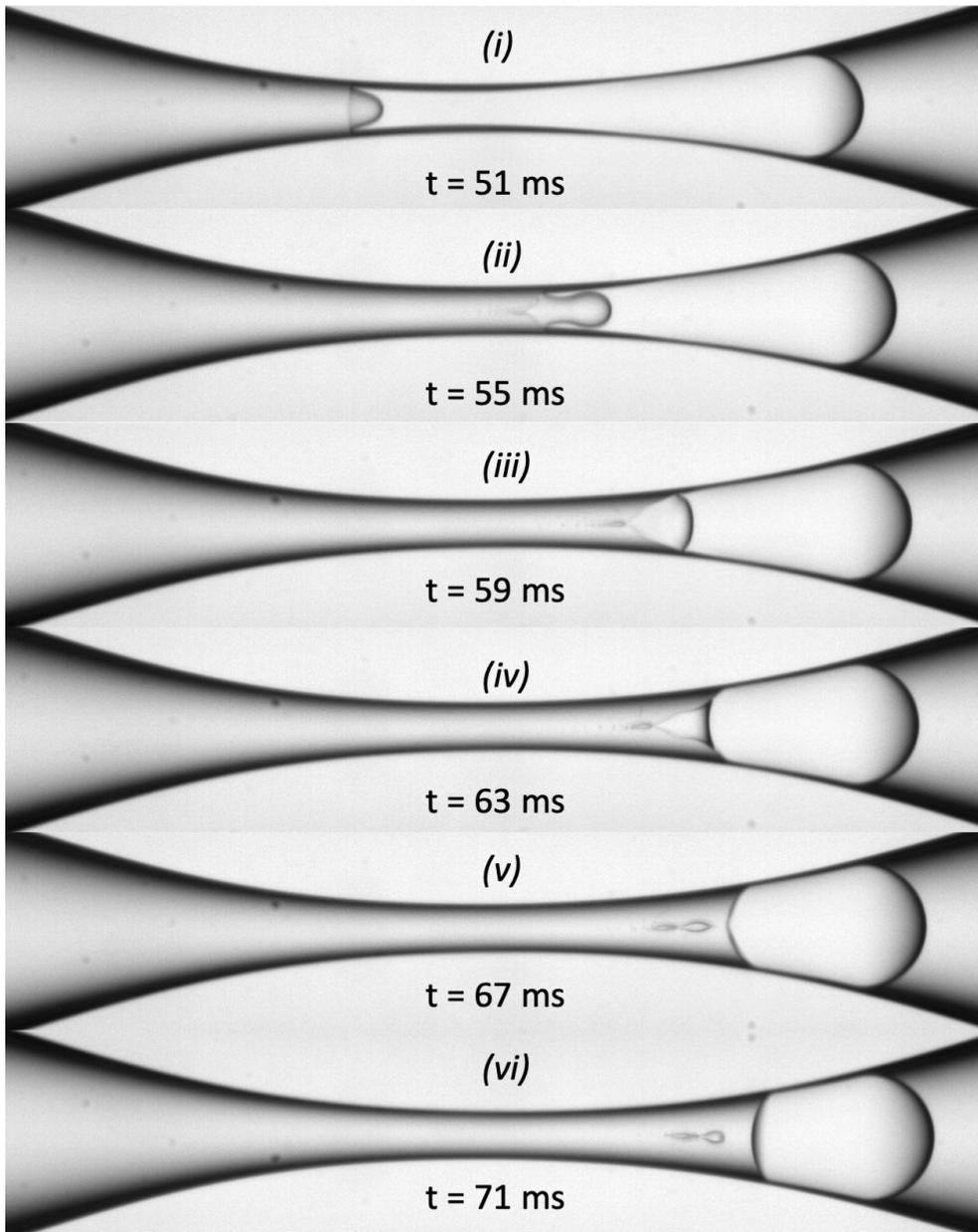


Fig. C.1 **a.** Séquence d'images d'une goutte couverte de tensioactifs dans la contraction avec les paramètres suivants : $R = 100 \mu\text{m}$, $[CTAB] = 5\text{CMC}$ Barres d'échelle : $100 \mu\text{m}$. **(i)** $Ca = 2.10^{-3}$, $Ca_B = 6.2.10^{-2}$, $\theta_B = 135^\circ$; **(ii)** $Ca = 1.8.10^{-3}$, $Ca_B = 7.61.10^{-2}$, $\theta_B = 134^\circ$; **(iii)** $Ca = 2.3.10^{-4}$; **(iv)** $Ca = 2.1.10^{-4}$; **(v)** $Ca = 2.2.10^{-4}$; **(vi)** $Ca = 2.5.10^{-4}$. A partir de **(iii)** : tip-streaming à l'arrière.

qu'il y a toujours deux pointes qui se forment, et non une seule comme décrit ci-dessus. Sur la séquence d'image de la Figure C.1, elles sont superposées dans la profondeur de l'image. Sur la séquence de la Figure C.3, les pointes se situent en haut et en bas des images comme indiqué par les flèches rouges sur l'image C.3.(iv), (v), (vi). Cela suggère que le canal ne présente pas une section parfaitement circulaire. Cependant, l'asymétrie est trop faible pour être mesurable.

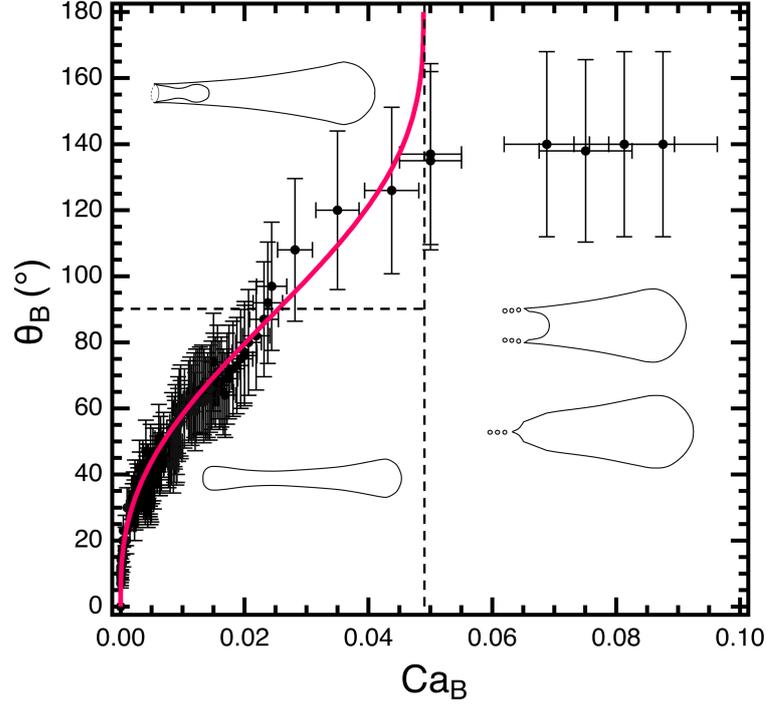


Fig. C.2 Évolution de l'angle de raccord à l'arrière θ_B en fonction du nombre capillaire à l'arrière Ca_B pour une goutte couverte de CTAB avec une concentration en volume de 5CMC. Trois régimes identifiés et séparés par la ligne horizontale en pointillées : inversion de la courbure à partir de $\theta_B > 90^\circ$; saturation de θ_B à 140° , et formation de pointes puis tip-streaming à partir de $Ca_B = 5 \cdot 10^{-2}$. Courbe rouge : équation (4.32). Mesures d'angles réalisées sur plusieurs séquences d'images (plusieurs point pour une même séquence).

Les différences entre deux séquences d'images réalisées dans des conditions parfaitement identiques mettent en évidence la complexité de la géométrie de la ligne de contact à l'arrière de la goutte. Nous montrons en outre sur la Figure C.4 que l'asymétrie de la ligne de contact ne permet pas de définir un point unique où mesurer la vitesse U_B : faut-il choisir le creux du profil comme schématisé en Figure C.4.c., ou le bout de la pointe (Figure C.4.d.) ? Par ailleurs, il n'est pas évident non plus de savoir quel angle mesurer : θ_B ou Ω ?

Dès lors qu'elle n'est plus axisymétrique, la ligne de contact ne présente pas de vitesse ni d'angle d'avancée uniformes le long de son profil. Il est donc nécessaire d'accéder au profil de l'interface pour résoudre correctement les équations de Stokes [176–178] ce qui dépasse la champ du travail réalisé dans cette thèse.

ANNEXE C. FORMATION DE POINTES À L'ARRIÈRE DE GOUTTES COUVERTES DE TENSIOACTIFS

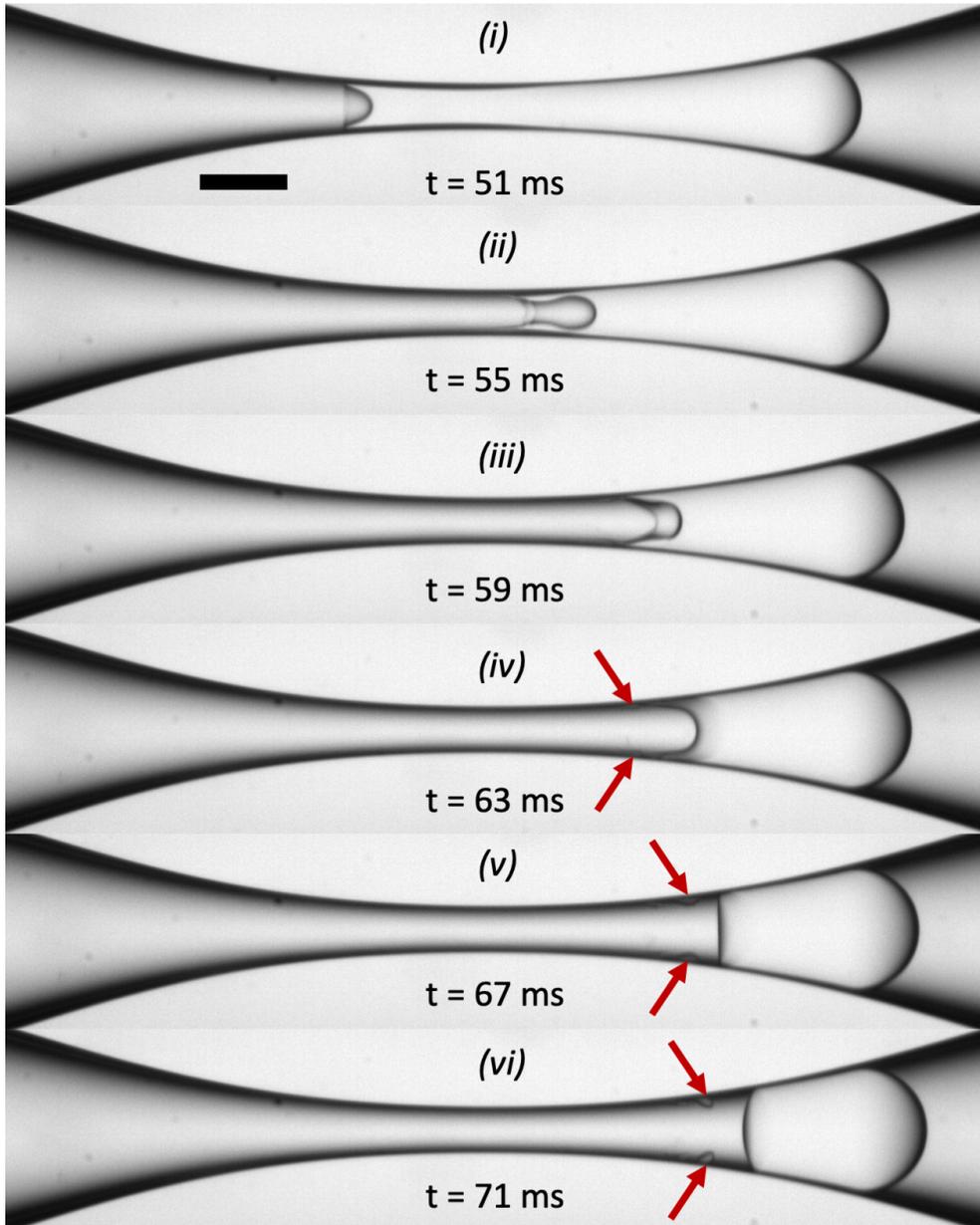


Fig. C.3 Séquence d'images d'une goutte couverte de tensioactifs dans la contraction avec les paramètres suivants : $R = 100 \mu\text{m}$, $[CTAB] = 5\text{CMC}$ Barres d'échelle : $100 \mu\text{m}$. Rotation du canal par rapport à la séquence de la Figure C.1 : 90° . (i) $Ca = 2.10^{-3}$, $Ca_B = 6.2.10^{-2}$, $\theta_B = 135^\circ$; (ii) $Ca = 1.8.10^{-3}$, $Ca_B = 7.61.10^{-2}$, $\theta_B = 165^\circ$; (iii) $Ca = 2.3.10^{-4}$; (iv) $Ca = 2.1.10^{-4}$; (v) $Ca = 2.2.10^{-4}$; (vi) $Ca = 2.5.10^{-4}$. A partir de (iii) : tip-streaming à l'arrière.

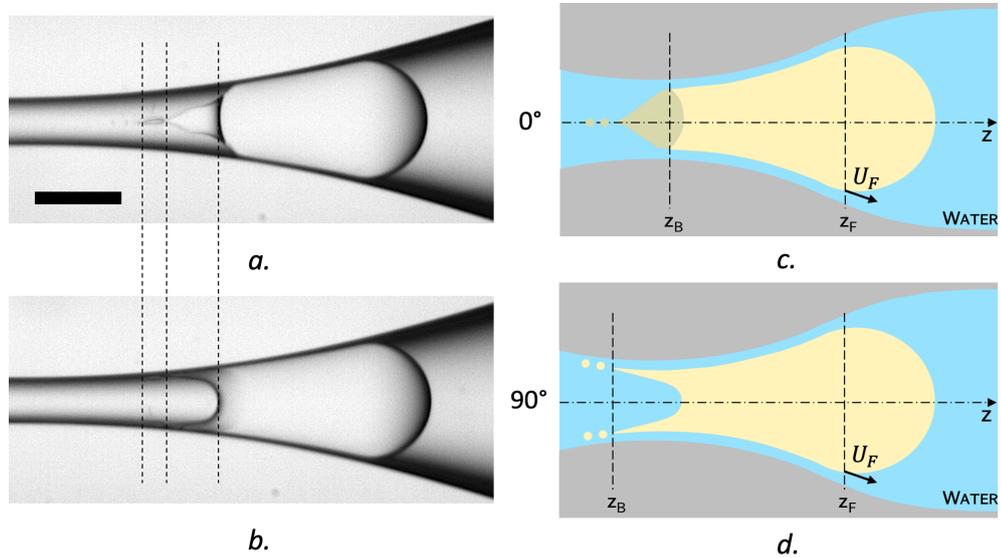


Fig. C.4 **a. et b.** Images correspondants aux images (iv) respectivement des Figures C.1 et C.3. Lignes pointillées verticales : guides visuels pour mettre en évidence la complexité du profil interfaciale. **c. et d.** Représentation schématique associée respectivement à **a.** et **b.**

ANNEXE C. FORMATION DE POINTES À L'ARRIÈRE DE GOUTTES
COUVERTES DE TENSIOACTIFS

Annexe D

Article "Passage of surfactant-laden and particle-laden drops through a contraction"

Passage of surfactant-laden and particle-laden drops through a contractionFranz De Soete,^{1,2} Léa Delance,^{1,2} Nicolas Passade-Boupat,^{2,3} Michael Levant ^{2,3}
Emilie Verneuil ^{1,2} François Lequeux ^{1,2} and Laurence Talini ^{4,*}¹*CNRS, Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI Paris, PSL Research University, Sorbonne Université, 75005 Paris, France*²*Laboratoire Physico-Chimie des Interfaces Complexes, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, Bâtiment CHEMSTARTUP, Route Départementale 817, 64170 Lacq, France*³*Total S.A., 64170 Lacq, France*⁴*CNRS, Surface du Verre et Interfaces, Saint-Gobain, 93300 Aubervilliers, France*

(Received 22 April 2021; accepted 20 August 2021; published 2 September 2021)

We report on the experimental behavior of oil drops suspended in water and passing in a constricted capillary tube under an imposed pressure gradient. The surfaces of the droplets are covered either by colloidal solid particles or soluble surfactants. We investigate the coupling between the flow behavior and the concentration gradient in adsorbed species that are induced by surface expansion when a water lubrication film persists between the drop and the capillary walls. For both particle-laden and surfactant-laden drops, we evidence the formation of strong concentration gradients resulting in surface tension gradients. We show how local values of surface tension can be monitored using flow rate measurements. In the case of particle-laden drops, we demonstrate that the surface tension gradient is balanced by viscous friction in the lubrication film. In the case of surfactant-laden drops, we suggest a Marangoni flow opposes the decrease of surfactant concentration at the front of the drop, up to a threshold value of the surface expansion rate. Finally, we discuss how these effects increase the passage time of surfactant-laden drops in the constriction.

DOI: [10.1103/PhysRevFluids.6.093601](https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.6.093601)**I. INTRODUCTION**

Practical situations in which soft objects suspended in a liquid pass through narrow pores are ubiquitous: crude oil emulsions in porous rocks, red blood cells in constricted arteries, droplets or capsules in lab on a chip microfluidic devices, etc. The behavior of a single drop or bubble flowing through a constricted capillary has been studied both theoretically [1] and experimentally [2,3]: It may clog the pore, break up, or pass through it as a whole depending on the size ratio between the drop and the pore, on the capillary number that compares viscous and capillary effects [4], and on the viscosity ratio of the fluid phases [5], as well as on the wetting angle of the continuous liquid phase with the pore material [6] and the geometrical parameters of the constriction [7]. The condition for clogging a constriction under an imposed pressure gradient has been thoroughly investigated for drops and bubbles [8]; the clogging threshold depends on the Laplace pressures across the deformed drop. More precisely, the pressure variation across the curved interface at the front of the drop opposes the driving pressure gradient whereas, at the back of the drop, the Laplace pressure contributes to push the drop forward. The imposed pressure threshold for clogging a constriction is therefore given by the difference between the Laplace pressures at the front and at the back of the drop.

*laurence.talini@espci.fr

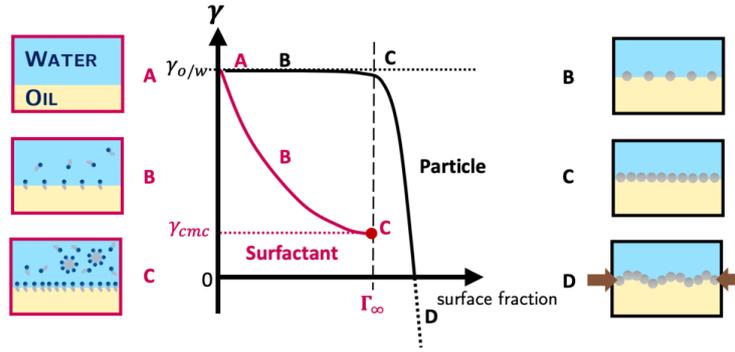


FIG. 1. Schematic representation of the variation of interfacial tension γ of particle-laden (black line) or surfactant-laden (red line) interfaces with, respectively, the covering rate or the interfacial concentration Γ . Schematic representations of the situations corresponding to three points of the curves are shown for surfactant- (left) and particle- (right) laden interfaces.

The presence of adsorbed species at the surface of drops or bubbles changing the interfacial tension is expected to modify the clogging threshold. In practical situations, adsorbed species may be surfactants or solid particles. This is of particular interest in the process of enhanced oil recovery, which consists in injecting water in an oil well in order to detach oil from the porous rocks. Injected water may contain solid particles resulting from the drilling process, as well as added surfactants. Oil droplets with their surfaces covered by surfactants and/or solid particles form and must flow in a porous medium to be carried to the surface. In the literature, the case of surfactant-laden droplets in a constriction has been examined; the decrease of surface tension induces a decrease of the Laplace pressures and hence favors the passage through a constriction by lowering the clogging threshold. Constant and uniform surface concentrations of surfactants are sometimes considered [9]; nevertheless flow-induced concentration gradients in adsorbed species can be expected since the drop surface is expanded in the constriction. Such gradients have been evidenced in numerical studies dealing with drops or bubbles laden with insoluble surfactants passing through a constriction [10,11]; strong concentration gradients between the front and the back were reported. However, possibly because of the different constriction geometries that were considered, the reported directions of the gradients are opposite, the surfactant concentration being decreased at the front of the drop in one study [10], and increased in the other [11]. Further investigation is therefore needed to fully understand the effects at stake. In addition, the development of concentration gradients in a constriction has not been sufficiently studied, experimentally.

More generally, we address the question of the possible coupling of flow in a constriction and concentration gradients with respect to the nature of the adsorbed species. The effects of induced concentration gradients are expected to differ for particle-laden and surfactant-laden interfaces; this point is illustrated in Fig. 1 where the variations of interfacial tension with covering rate or interfacial concentration are schematically represented. In the case of an interface laden with soluble surfactants, the interfacial tension γ decreases with increasing surfactant interfacial concentration Γ , until it reaches its minimum value γ_{cmc} when the bulk concentration reaches the critical micellar concentration (cmc). The three configurations A, B, and C depict, respectively, a bare interface, a moderately surfactant-laden interface, and a saturated interface with a bulk surfactant concentration equal to or larger than the cmc.

The interfacial tension of a particle-laden interface exhibits different variations [12]. As long as the interface is not saturated with particles (configuration A-B)—i.e., provided the particles do not percolate—the interfacial tension γ remains equal to the surface tension of the bare interface $\gamma_{o/w}$. Equivalently, it corresponds to a vanishing surface pressure, which is defined as $\pi = \gamma_{o/w} - \gamma$. Above particle close packing, the interfacial tension γ decreases and conversely the surface pressure π increases as the interface is under stress (configuration C). At large enough surface pressures (configuration D), the interface behaves as a two-dimensional (2D) elastic solid and one

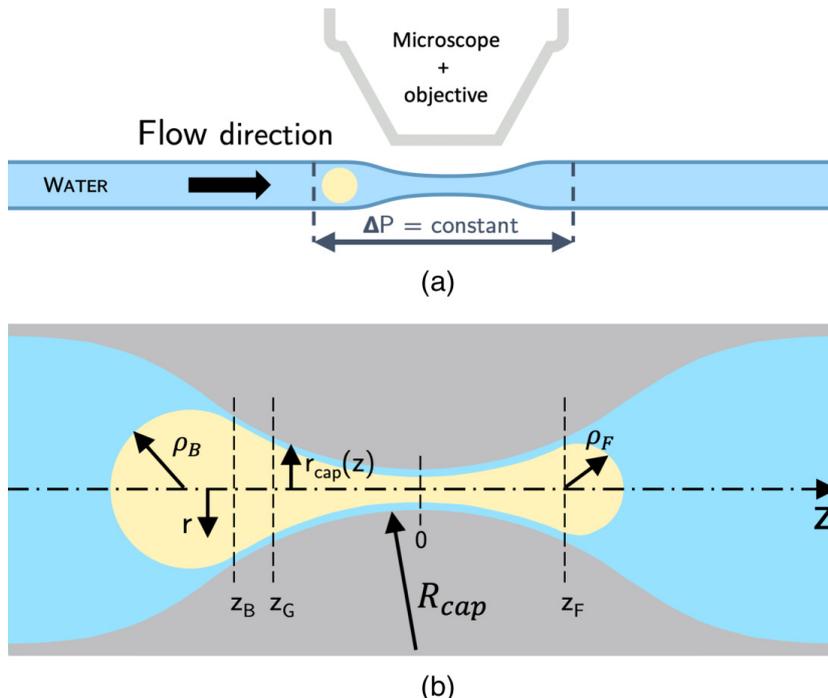


FIG. 2. (a) Schematic representation of the experimental setup. (b) Schematic representation of an oil drop in water crossing the constriction and definition of the notations.

can observe buckling, crumpling, faceting, or arching depending on the particle size [13–15]. The surface pressure can be larger than $\gamma_{o/w}$ and, as a consequence the surface tension can become negative, possibly resulting in buckling and/or particle expulsion [16,17].

In the present work, we experimentally investigate and compare the behaviors of surfactant-laden and particle-laden drops flowing through a constriction under an imposed pressure gradient; we show that, in both cases, strong concentration gradients of either surfactants or solid particles form at the surface of the drop as a result of its expansion. We study how, in turn, these gradients modify the passage of the droplet through the constriction. We focus on drops whose surfaces are initially saturated with surfactants or particles and the varying parameter is the imposed pressure difference along the constriction.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Pressure-controlled microfluidic setup

The experimental setup is schematized in Fig. 2. The constricted capillaries (Hilgenberg GmbH) are of circular section and are made of borosilicate glass. We denote as Oz the axis of the capillary whose origin lies at the center of the constriction and, in the following, we use the cylindrical coordinates (r, z) . We denote as $r_{\text{cap}}(z)$ the local radius of the capillary. Far away from the constriction $r_{\text{cap}} = 600 \mu\text{m}$ and $r_{\text{cap}}(0) = 25 \mu\text{m}$, the curvature radius of the constriction being $R_{\text{cap}} = 2 \text{ mm}$. Two positions along the z axis are defined in Fig. 2(b): z_B and z_F are, respectively, the farthest upstream and downstream positions at which the tangents to the drop and to the capillary walls are the same; z_G is the position of the mass center of the drop.

In order to impose constant pressure differences between the two ends of the capillary, it is connected to a pressure controller (OB1 MK3+ provided by Elveflow) with 0–200 mbar channels dedicated to the control of pressure in the microfluidic circuit. Two low volume pressure sensors (0–70 mbar) placed before and after the constriction are connected to the pressure controller, allowing us to regulate the pressures upstream and downstream of the constriction. All junctions, unions, and valves are made of PolyEtherEtherKetone with 0.5 mm inner diameter, and we use

PolyTetraFluorEthylene tubes with 0.8 mm inner diameter. The pressure difference ΔP that is read and controlled with the sensors corresponds to the one imposed across the contraction and was varied between 500 and 5000 Pa. The drop deformation in the contraction is recorded using an inversed optical microscope equipped with a $5\times$ objective and with an ultrahigh speed camera (Photron) at 10 000 fps, and up to 18 000 fps for the fastest drops.

The experiments were performed at low capillary numbers $Ca = U_F \eta_w / \gamma$, with U_F the drop front velocity and η_w the water viscosity: In all experiments $Ca \leq 10^{-2}$. In addition, we consider situations in which oil does not wet the capillary walls. Consequently, there is always a lubrication water film between the drop and the capillary wall and its thickness is computed in the following. The lubrication film is always thin enough to neglect the water flow rate compared to the drop flow rate, as justified in Appendix A.

The hydrodynamic resistance Ψ was computed by making several hypotheses. First, the resistance was assumed to be given by the one of the constricted part, i.e., a region comprising the area between positions z_{up} and z_{down} that are chosen, respectively, as the upstream and downstream positions along the z axis closest to the constriction and at which $r_{\text{cap}} = 600 \mu\text{m}$. Second, the flow in this part was assumed to be a Hagen-Poiseuille flow and the curvature of the walls was neglected. Third, in the part occupied by the drop, the contribution to the flow of the lubrication water film was neglected, as mentioned above. The hydrodynamic resistance is obtained by extending the well-known relation between flow rate and pressure gradient in a circular channel [18] to a varying-radius channel:

$$\Psi = \frac{4\eta_w}{\pi} \left[\int_{z_{\text{up}}}^{z_B} \frac{1}{r(z)^4} dz + \frac{\eta_o}{\eta_w} \int_{z_B}^{z_F} \frac{1}{r(z)^4} dz + \int_{z_F}^{z_{\text{down}}} \frac{1}{r(z)^4} dz \right], \quad (1)$$

where η_w is the water viscosity, and η_o the oil viscosity. In practice, Ψ depends weakly on z_{up} and z_{down} . When only water flows in the capillary (corresponding to the condition $z_B = z_F$), the hydrodynamic resistance is measured to be $\Psi = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{12} \text{ Pa s m}^{-3}$.

The drop flow rate Q is measured by image analysis. Within the experimental conditions, both the front and back parts of the drop can be approximated by spherical caps. By detecting the front and back extreme positions of the drop and the capillary walls we are able to deduce the front and back curvature radii, respectively, ρ_F and ρ_B ; the mass center position z_G (the zero reference is taken at the contraction center); and the drop flow rate Q at any time (see Fig. 2). Figure 3 shows an example of measured time variations of the curvature radii and flow rate. In the case of particle-laden drops, the velocity at the oil-water interface U_{int} is measured by particle tracking. The flow rate minimum is reached when the front of the drop is at the center of the contraction, which also corresponds to a minimum of the front curvature radius.

B. Generation of surfactant-laden drops

The surfactant-laden oil drops (average radius $125 \mu\text{m}$) are generated using a flow focusing device made of a tapered micropipette inserted in a squared section glass capillary, connected to the pressure controller. Oil flows in the tapered micropipette, and surfactant solution is the outer phase. The difference between the oil and water pressures controls the size and number of oil in water drops, and their generation frequency. The surfactant solution is made of de-ionized water with $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ added NaCl and CTAB (cetyltrimethylammonium bromide). CTAB critical micellar concentration (cmc) is $9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ and its concentration in the solution is either 1, 5, or 10 times cmc. The oil used for drop generation is *n*-dodecane from VWR, of viscosity $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$.

The relation between surface concentration of surfactant, Γ , and surface tension γ is well described by

$$\gamma = \gamma_{o/w} + 2RT\Gamma_{\infty} \log \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right), \quad (2)$$

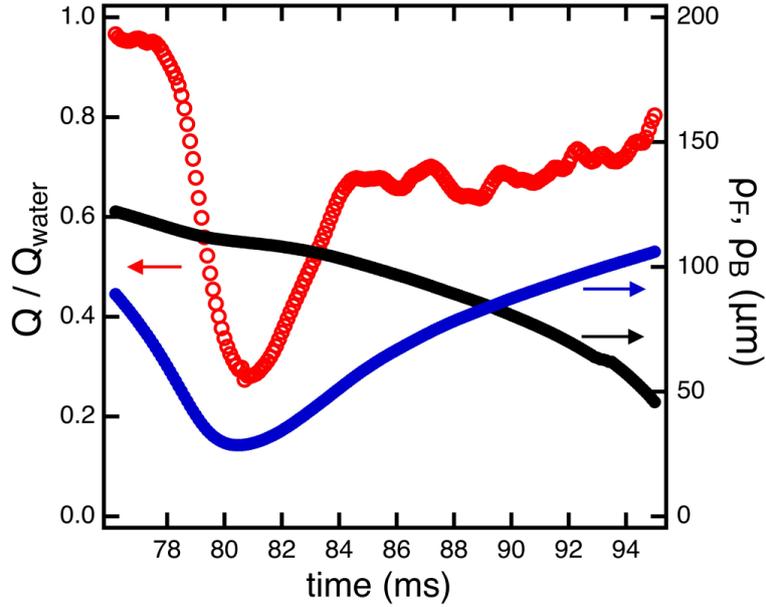


FIG. 3. Left axis: Normalized drop flow rate (red circles). Right axis: curvature radius of the drop back (black circles) and front (blue circles) as a function of time for a $125 \mu\text{m}$ radius surfactant-laden drop at an imposed pressure difference $\Delta P = 1202 \text{ Pa}$.

where R is the ideal gas constant, $T = 298 \text{ K}$ is the temperature at which all the experiments are performed, and \log stands for the Napierian logarithm. Γ_∞ is the surface concentration at saturation and was measured to be $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, in agreement with existing data on CTAB at the oil-water interface [19–21].

The interfacial tension of oil with water was measured using a pendant drop experiment (Teclis), and was found to be $38.6 \pm 0.6 \text{ mN m}^{-1}$ at zero CTAB concentration and $5.6 \pm 0.6 \text{ mN m}^{-1}$ at concentrations larger than cmc.

C. Preparation of Pickering emulsions

The same NaCl aqueous solution and oil have been used for the Pickering emulsion formulation as for the surfactant-stabilized emulsions. The stabilizing particles are monodisperse silica microspheres of $1.5 \mu\text{m}$ diameter (Fiber Optic Center) that are highly hydrophilic.

The particles are first dispersed in 10 ml NaCl solution using an ultrasonic probe (20 000 Hz, 40% of maximum intensity). Oil is further added and the emulsion is obtained by mixing at 18 000 rpm for 30 s. Full emulsification is ensured by the absence of both a creamed oil layer and sedimented solid particles. The diameter of the formed drops D_{drop} , measured with optical microscopy, ranges from 200 to 300 μm . The surface fraction $C = 0.86 \pm 0.04$ of particles at the interface is measured from close views (inset of Fig. 4). As observed on microscopy images, the drops are densely covered by particles, almost at hexagonal close packing.

Assuming the emulsions are in the limited coalescence regime [22], the surface fraction is given by

$$C = \frac{D_{\text{drop}} \rho_o M_s}{4d_s \rho_s M_o}, \quad (3)$$

where $d_s = 1.5 \mu\text{m}$ is the silica particle diameter. The indices o and s , respectively, refer to oil and silica and ρ and M , respectively, denote the density and total mass. With $\rho_s = 2000 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_o = 778 \text{ kg m}^{-3}$, we find with Eq. (3) that $C = 0.86$, which matches the value measured optically, and is consistent with an emulsion generation limited by coalescence. We thus obtain a collection

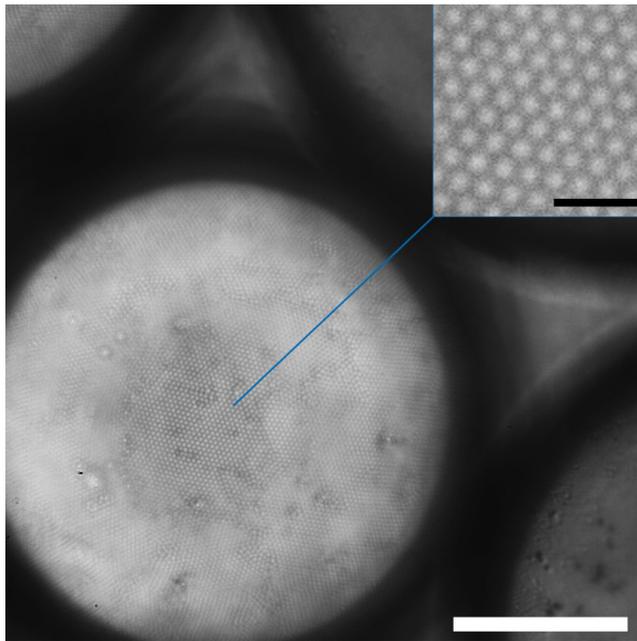


FIG. 4. View of a Pickering drop covered with silica microspheres (scale bar: 50 μm) and close view of its surface (inset, scale bar: 5 μm). The surface fraction covered with particles was measured to be $C = 0.86 \pm 0.04$ from close-up views.

of Pickering drops that we dilute so that they can be pushed one by one in the constricted capillary tube.

III. RESULTS

A. General features

When a drop flows through the constricted capillary, at each position the relation between pressure difference and flow rate is given by [2]

$$Q = \frac{1}{\psi} \left(\Delta P + \frac{2\gamma_B}{\rho_B} - \frac{2\gamma_F}{\rho_F} \right), \quad (4)$$

where Q is the drop flow rate measured by image analysis and Ψ the hydrodynamic resistance given by Eq. (1). The indices B and F , respectively, refer to the back and the front of the drop and γ and ρ , respectively, denote the surface tension and radius of curvature. The Laplace pressure resulting from the curvature of the capillary of radius R_{cap} [see Fig. 2(b)] is neglected.

Both the imposed pressure and Laplace pressure at the back contribute to push the drop forward in the contraction and appear with a positive sign in Eq. (4). In contrast, the Laplace pressure at the front opposes forward motion and decreases the flow rate. The minimum curvature radius of the drop front is reached at the center of the contraction, i.e., at position $z = 0$. In addition, it is about 4 times smaller than the curvature radius at the back. As a result, at this position, the pressure due to the curvature at the back is small and the flow rate is expected to be minimum (see Fig. 3). Therefore, the pressure threshold for clogging corresponds to cases where the flow rate becomes zero at the center of the contraction.

B. Flow of a Pickering drop through the contraction

In Fig. 5(a) are displayed different photographs of a particle-laden drop crossing the contraction together with the variations of flow rate as a function of the position of its mass center, z_G . Photograph (i) shows the drop entering the contraction. The drop surface further expands up to

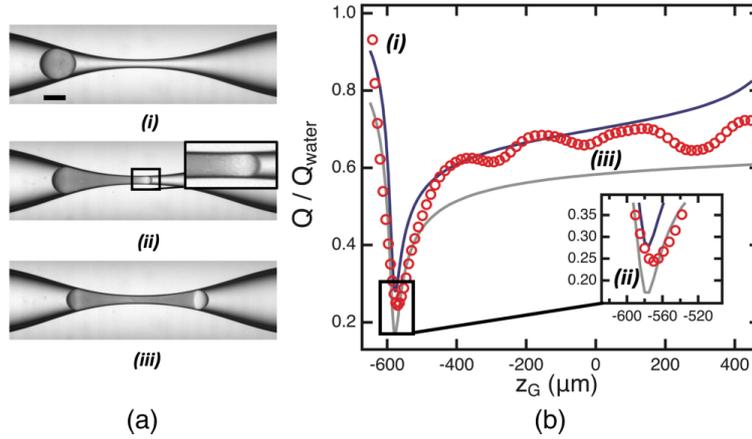


FIG. 5. Particle-laden drops. (a) Views of the key positions of the drop in the contraction. (i) Drop entering the contraction. Scale bar: $150 \mu\text{m}$; (ii) drop front interface crossing the contraction center, $z_F = 0$; (iii) drop mass center in the middle of the contraction, $z_G = 0$. (b) Drop normalized flow rate as a function of the drop mass center position for a particle-laden drop. Symbols refer to experimental data, blue solid line to computed flow rate with $\gamma_B = \gamma_F = \gamma_{o/w}$, gray solid line to the computed flow rate with $\gamma_B = 0$ and $\gamma_F = \gamma_{o/w}$. The inset is a zoom at the minimum of flow rate corresponding to photograph (ii). The drop radius is $136 \mu\text{m}$ and the pressure difference $\Delta P = 4365 \pm 20 \text{ Pa}$.

a maximum corresponding to the situation of photograph (iii) for which the mass center of the drop is at the center of the contraction, i.e., $z_G = 0$. As previously mentioned, the minimum value for flow rate is reached when the front of the drop is at the contraction center (photograph ii), and must be nonzero for the drop to pass through.

The difference of gray shades between the front apex (white) and the rest of the drop (gray) on photograph (ii) indicates that a bare oil-water interface forms at the drop front. Photograph (iii) shows that this interface remains bare at least until $z_G = 0$. As emphasized above, the drop surface is initially almost saturated with particles. As soon as the drop enters the contraction, its surface expands resulting in a decrease of the particle density at the interface. Referring to the variations of interfacial tension schematized in Fig. 1, all these observations indicate that the front part of the drop is exploring situations B to A. Thus, we assume that the front interfacial tension is equal to the interfacial tension of a bare oil-water interface $\gamma_F = \gamma_{o/w}$ during the whole experiment. In contrast, particles concentrate at the back of the drop, and the interfacial tension γ_B is expected to become smaller than $\gamma_{o/w}$ corresponding to an evolution from situation B to situation C or D in Fig. 1.

Figure 5(b) shows the measured drop flow rate Q as a function of the position of the droplet mass center. The flow rate is normalized by the one without a droplet (i.e., with water only) at the same pressure difference ΔP . Here again, the minimum flow rate is observed when the front of the drop is at the center of the contraction, corresponding to the case of photograph (ii). The solid lines show the predicted flow rates computed using Eq. (4). All quantities appearing in Eq. (4) are measured, except interfacial tensions. From the observed bare drop front, we infer that $\gamma_F = \gamma_{o/w}$. The values of the back interfacial tension are not known *a priori* since the particle concentration is increased, and the two curves correspond, respectively, to its possible lower and upper values: $\gamma_B = 0$ and $\gamma_B = \gamma_{o/w}$. The first value corresponds to a maximal particle density at the back and is associated with the onset of buckling (situation C-D of Fig. 1). In contrast, a constant interfacial tension $\gamma_{o/w}$ is expected if the density remains smaller than its saturation value (situation B of Fig. 1). As evidenced in Fig. 5(a), the experimental curve lies between these two computed curves, whatever the droplet position. Therefore we infer that $0 < \gamma_B < \gamma_{o/w}$ at all positions, and in particular at the one corresponding to minimum flow rate.

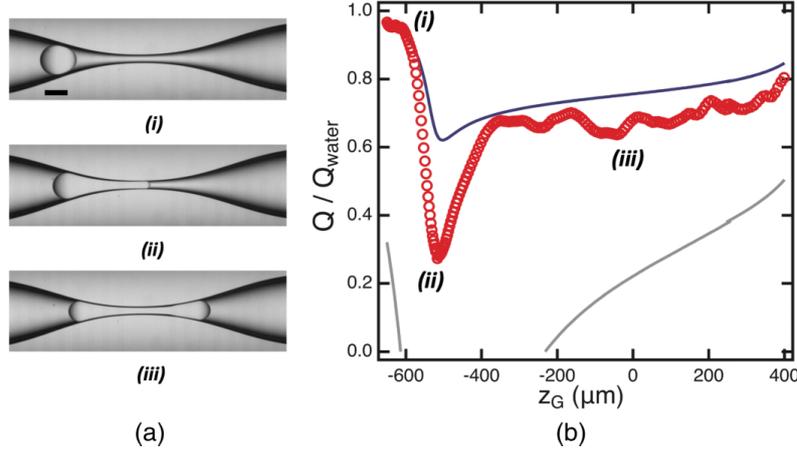


FIG. 6. (a) Photographs of the key positions of a surfactant-laden drop at 5 cmc. (i) Drop entering the contraction. Scale bar: $150 \mu\text{m}$; (ii) drop front interface crossing the contraction center, $z_F = 0$; (iii) drop mass center in the middle of the contraction, $z_G = 0$. (b) Drop normalized flow rate as a function of the drop mass center position for a surfactant-laden drop. Symbols refer to experimental data, blue solid line to computed flow rate with $\gamma_B = \gamma_F = \gamma_{\text{cmc}}$, gray solid line to the computed flow rate with $\gamma_B = \gamma_{\text{cmc}}$ and $\gamma_F = \gamma_{o/w}$. The drop radius is $125 \mu\text{m}$ and the pressure difference $\Delta P = 1202 \pm 20 \text{ Pa}$.

C. Flow of a surfactant-laden drop through the contraction

We now turn to the experiments performed with surfactant-laden drops. Figure 6(a) presents different photographs of a surfactant-laden drop crossing the contraction. Photographs (i)–(iii) show the same situations as in the case of a particle-laden drop previously presented. In contrast to particle-laden drops, the surfactants cannot be visualized; hence their surface concentration cannot be inferred from the images. Yet, at the back, the concentration is not expected to increase since it is initially saturated; therefore $\gamma_B = \gamma_{\text{cmc}}$. At the front, similarly to particle-laden interfaces, we expect either a constant or decreasing surface concentration which results, this time, in an increase of the front interfacial tension; i.e., $\gamma_{\text{cmc}} < \gamma_F < \gamma_{o/w}$.

The measured drop flow rate Q normalized by Q_{water} as a function of z_G is shown in Fig. 6(b). In this case as well, the minimum value for flow rate is reached when the front is at the center of the contraction. The blue and gray lines were computed using Eq. (4) with, respectively, $\gamma_F = \gamma_{\text{cmc}}$ and $\gamma_F = \gamma_{o/w}$. In both cases $\gamma_B = \gamma_{\text{cmc}}$. The experimental data lie between these two extreme situations, confirming the concentration at the front does not remain constant, but decreases. Interestingly, the experimental minimum flow rate is more than twice as small as the model with both interfacial tensions kept constant. The induced decrease of surfactant concentration can therefore be expected to modify the passage time of the drop.

In the following, we focus on the position of the drop corresponding to the minimum flow rate, which conditions the passage of the drop. By adjusting the minimum flow rate computed with Eq. (4) to the experimental one, we have determined the unknown interfacial tension in each case. More precisely, for each ΔP , the back interfacial tension of the particle-laden drops was computed from the value of the minimum using the relation inferred from Eq. (4):

$$\gamma_B = \frac{\rho_B}{2} \left(\Psi Q - \Delta P + \frac{2\gamma_{o/w}}{\rho_F} \right). \quad (5)$$

Similarly, the front interfacial tension of the surfactant-laden drops was computed from the flow rate minimum with a back interfacial tension γ_{cmc} , i.e.:

$$\gamma_F = \frac{\rho_F}{2} \left(\Psi Q - \Delta P - \frac{2\gamma_{\text{cmc}}}{\rho_B} \right). \quad (6)$$

All parameters of Eqs. (5) and (6) are either known (Ψ , ΔP , $\gamma_{o/w}$, γ_{cmc}) or can be measured by image analysis (ρ_B , ρ_F , and Q). We have found that, at the center of the contraction, all terms of the differences involved in Eq. (5) and (6) are at least a few tenths of ΔP , allowing accurate measurements of surface tensions using these equations. Actually, the main error comes from the flow rate term yielding an uncertainty of less than 20% on surface tensions. In the following section, we discuss the resulting values of surface tensions γ_B and γ_F as a function of ΔP and we suggest a picture of the various transport phenomena at stake.

IV. DISCUSSION

We show in this section that the values of interfacial tension determined from the flow rate curves can be successfully predicted by considering the processes involved in the creation of concentration gradients of the adsorbed species. The first step consists of examining the velocity of these species, i.e., the interfacial velocity of the drop.

A. Water lubrication film and interfacial velocity

The lubrication film that forms when a drop or bubble moves at constant velocity in a cylindrical capillary was first described by Bretherton for capillary numbers $Ca < 10^{-3}$ [23]. He showed that the film thickness only depends on the capillary number and the tube radius. More recently, an empirical law was suggested to predict the film thickness at larger capillary numbers [24], which was further modified on the basis of theoretical arguments [25]. In the present work, the radius of the capillary tube varies across the contraction, resulting in a varying drop velocity and thus in a varying capillary number. However, considering the large value of the curvature radius of the capillary, R_{cap} compared to the drop radius, these variations are small and can be neglected. Therefore, we use the expression established in Ref. [25] for the thickness of the lubrication film, yielding at the center of the contraction

$$h = r_{cap}(0) \frac{1.34Ca^{2/3}}{1 + 3.73Ca^{2/3}}. \quad (7)$$

In the case of particle-laden drops, the lubrication film thickness obtained from Eq. (7) ranges from 0.8 to 1.5 μm ; i.e., it is always larger than the radius of the colloidal particles, $h > d_{silica}/2$. Therefore, we consider that the particles freely move at the oil-water (o-w) interface since there is no solid friction between the particles and the capillary walls. For surfactant-laden drops, the film thickness obtained with Eq. (7) ranges from 0.1 to 2.7 μm .

The velocity profiles in the drop and in the film are schematized in Fig. 7. Computation of the velocity U_{int} of the o-w interface with respect to the capillary tube is detailed in Appendix A. As shown in the Appendix, neglecting the contribution to the interfacial velocity of both Marangoni effect and interfacial viscosity yields the approximation

$$U_{int} \approx 2 \frac{\eta_o}{\eta_w} \frac{\rho_F^2 h}{r_{cap}^3} U_F. \quad (8)$$

The condition $\frac{\rho_F^2 h}{r_{cap}^3} \ll 1$ is met in all the investigated experimental conditions and the oil and water viscosities are very close. Therefore, from Eq. (8), the interfacial velocity U_{int} is always smaller than the front drop velocity U_F , provided the Marangoni effects are negligible.

In the following, we explain how the transfers of the interfacial material (particles or surfactants) set the interfacial tensions measured at the flow rate minimum. In the case of surfactant-laden drops, we measure the front surface expansion rate \dot{A} and show it is the key parameter to discuss the variations of the front interfacial tension. In the case of particle-laden drops, we demonstrate that the mechanical balance on particles allows a prediction of the back interfacial tension.

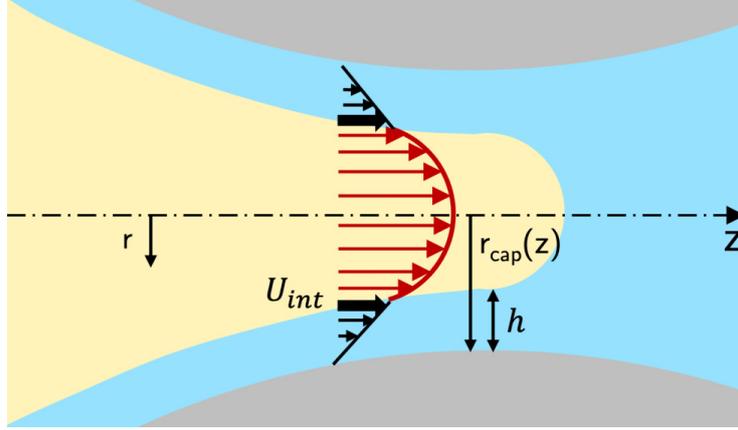


FIG. 7. Schematic representation of the velocity profiles in the lubrication film and in the drop. The velocity at the drop interface is denoted U_{int} .

B. Particle-laden drops: Mechanical balance

The different interfacial effects at stake for particle-laden drops are schematically represented in Fig. 8. In the previous section, we concluded from the experimental measurements that $\gamma_B < \gamma_{o/w}$, which corresponds to a nonzero surface pressure $\pi(z_B) = \gamma_{o/w} - \gamma_B > 0$ at the back of the drop. In contrast, the interfacial tension at the front remains equal to the oil-water interfacial tension and the surface pressure is strictly zero: $\pi(z_F) = 0$. Consequently, a surface pressure gradient $[\pi(z_F) - \pi(z_B)]/(z_F - z_B)$ forms along the length $(z_F - z_B)$ of the drop. This gradient is balanced by hydrodynamic friction in the lubrication film of thickness h , which yields

$$\gamma_B \sim \gamma_{o/w} - \eta_w(z_F - z_B) \frac{U_{int}}{h}. \quad (9)$$

Equation (9) provides a measurement of the surface tension at the back of the particle-laden drops from the experimental values of the interface velocity, which is measured by tracking the particle front at all times. This tracking method is based on the contrast difference that can be observed in Fig. 5(a) between drop areas covered with, and free of particles. We have found velocities ranging from 10^{-2} m s^{-1} to 0.6 m s^{-1} always smaller than the front velocity. In Fig. 9, we compare the resulting value of the back interfacial tension with the one provided by flow rate measurements following Eq. (5). The agreement between both measurements is excellent. The only

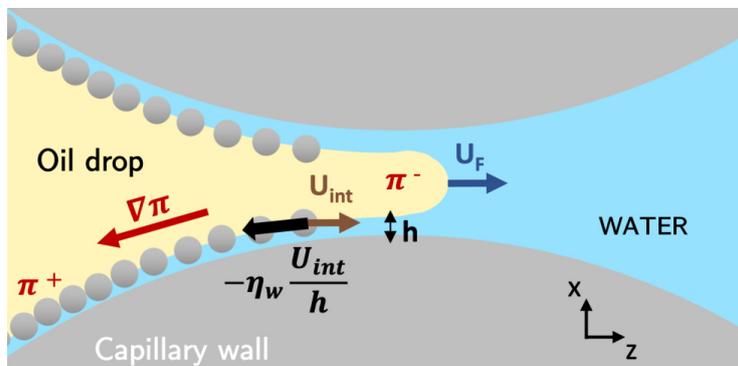


FIG. 8. Schematic representation of the particle-laden interface; π is the surface pressure ($\pi = \sigma_{zz}$, the surface stress in the principal direction z), h the water film thickness, U_{int} the interfacial velocity, and η_w the water viscosity. The particle density gradient generates a surface pressure gradient along the drop, which is balanced by the hydrodynamic friction in the water film.

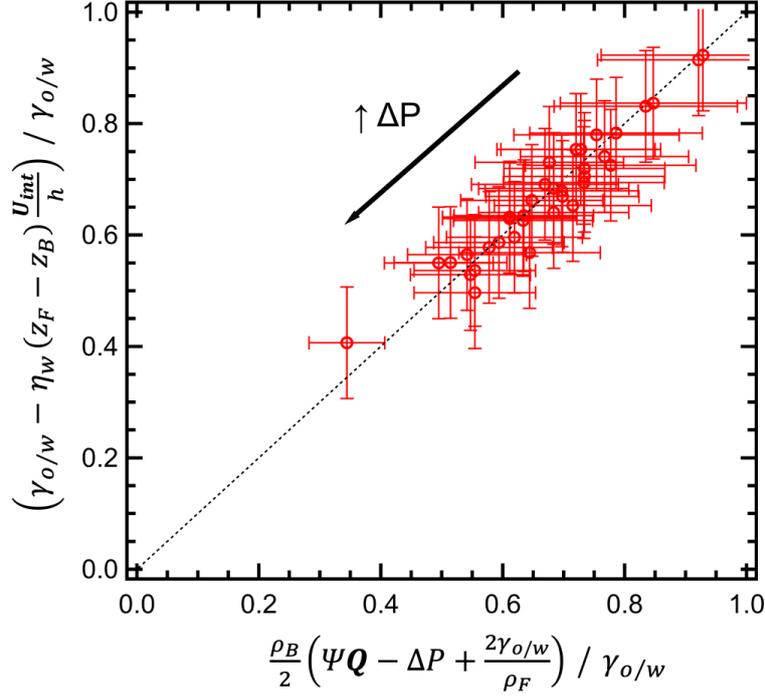


FIG. 9. Interfacial tension at the back of a particle-laden drop computed with Eq. (9) as a function of the one computed with Eq. (5) at the minimum flow rate. Error bars result from uncertainty on interfacial velocity measurements (vertical), and flow rate measurements (horizontal). The only varying parameter is the imposed pressure difference across the contraction, ΔP .

varying parameter between each point is the imposed pressure difference across the contraction, ΔP , resulting in different drop front velocities U_F . As expected, the back interfacial tension decreases with increasing imposed pressure gradient. We emphasize that Fig. 9 validates the assumptions made to obtain the thickness of the lubrication film since this thickness is used to compute the ordinate values. Neglecting the variations of both the capillary radius and drop velocity is therefore justified.

C. Surfactant-laden drops: Surfactant transfers

We have systematically measured the front surface tension of surfactant-laden drops at the flow rate minimum using Eq. (6). As expected, it depends on the imposed pressure difference, ΔP . The surfactant interfacial concentration is expected to decrease as the drop surface expands: Hence, at the front of the drop, for each ΔP we have measured the surface expansion rate \dot{A} from image analysis. The expansion rate is defined as the relative surface variation with time and we show in Appendix B its value at the center of the contraction can be simply expressed as

$$\dot{A} = \frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dt} = \frac{U_F}{\rho_F}. \quad (10)$$

The measured front surface tension is shown as a function of \dot{A} for different surfactant concentrations above the cmc (Fig. 10).

Strikingly, no significant influence of surfactant concentration is observed on the front surface tension. At small expansion rates, γ_F is constant and equal to γ_{cmc} . Above $\dot{A} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$, it steeply increases and further tends toward values close to $\gamma_{o/w}$ at the largest expansion rates, evidencing a significant decrease in surfactant concentration at the front surface of the drop. The corresponding surface concentrations Γ_F/Γ_∞ computed using Eq. (2) are shown in Fig. 11.

We now discuss the different effects influencing the surface concentration of surfactants at the front of the drop. The decrease of surface concentration resulting from surface expansion is opposed

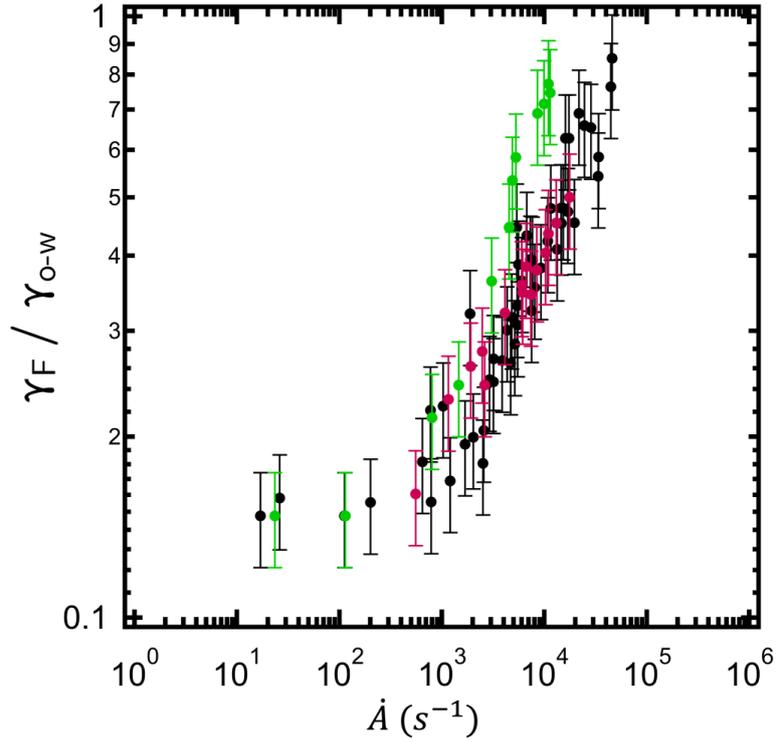


FIG. 10. Front surface tension of surfactant-laden droplets normalized by the surface tension of a bare oil-water interface as a function of the expansion rate of the drop at the front and for different surfactant concentrations: 1 cmc (green circles), 5 cmc (black circles), and 10 cmc (red circles). Surface tension is computed following Eq. (6) at the position corresponding to the minimum flow rate. The expansion rate is computed with Eq. (B5) at the same position.

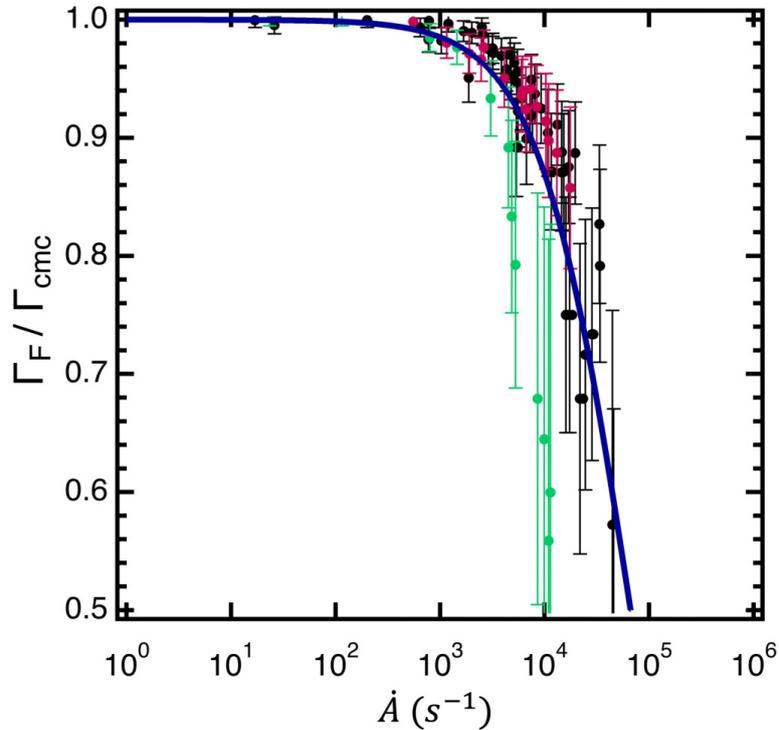


FIG. 11. Surface concentration normalized by its value at the cmc computed from the data of Fig. 10 using Eq. (2) for different surfactant bulk concentrations (same as Fig. 10). The solid line is a guide to the eye.

by both a Marangoni interfacial flow and the feeding of surfactants from the bulk to the depleted interface. Actually, as the drop moves forward, surfactants and micelles from the bulk are driven towards the drop front by an advection-diffusion process, and further adsorb within a finite time at the o-w interface. The limiting step of this process can either result from the time needed by surfactants to diffuse from the bulk to the interface, or from the finite adsorption time. The latter is expected for charged surfactants such as CTAB [26], since charge interactions induce an energy barrier for adsorption at the interface. We demonstrate in Appendix C that, whatever the nature of the process limiting adsorption of surfactants from the bulk, the decrease of surface concentration would occur above a threshold value of surface expansion. Consistently, a threshold value is evidenced by the data of Fig. 11. However, if diffusion was the limiting step, the threshold should depend on surfactant bulk concentration and in particular be zero at a concentration of cmc, as stated in Appendix C. Clearly, the experimental data show no significant effect of bulk concentration on the variations of surface concentration. Similarly, if the threshold did result from a finite adsorption time, then its value would depend on surfactant concentration [26]. Therefore, we conclude that it is not the adsorption of surfactants from the bulk that sets the threshold value above which surface concentration decreases.

We suggest that the observed threshold rather reflects the influence of a Marangoni flow. In Appendix A, we show the Marangoni number can be of the order of unity at the smallest values of front velocity. Therefore, at these velocity values, a Marangoni flow can oppose the decrease of surface concentration. We describe this effect by considering the front velocity is decreased by the Marangoni velocity U_{Ma} and we define an effective value for the expansion rate in which the velocity is $U_F - U_{Ma}$ instead of U_F as in Eq. (10). Using the Marangoni velocity derived in Appendix A yields for the effective expansion rate

$$\dot{A}_{\text{eff}} = \frac{U_F}{\rho_F} \left(1 - \frac{\partial \gamma}{\partial z} \frac{\rho_F}{\eta_w} \frac{1}{U_F^{1/3} U_c^{2/3}} \right), \quad (11)$$

where U_c is the capillary velocity. Equation (11) is written at the center of the contraction at which $r_{\text{cap}} = \rho_F$.

At small drop velocities, the Marangoni flow can cancel the effects of surface expansion whereas it becomes negligible at large drop velocities. The crossover velocity between the two regimes corresponds to a zero effective expansion rate, i.e., to a threshold of the expansion rate:

$$\dot{A}_{\text{th}} = \left(\frac{1}{\eta_w} \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right)^3 \frac{\rho_F^2}{U_c^2}. \quad (12)$$

Using the same numerical values as in Appendix A, we find $\dot{A}_{\text{th}} \approx 8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. This threshold value is in very good agreement with the one evidenced in Fig. 11.

Above the threshold value, the decrease of the surfactant concentration results from a balance of the different effects respectively decreasing and increasing surface concentration. Its complete description should therefore take into account both the diffusion and adsorption processes, and is beyond the scope of the present work. Nevertheless, the experimental master curve describing the variations of surface concentration with surface expansion allows an accurate prediction of the passage of the drops, as shown in what follows.

D. Passage time

In light of what has preceded, we now focus on the consequences of the induced concentration gradients on the passage time of a surfactant-laden drop. No significant effect is expected on the clogging threshold since concentration gradients only appear for large enough expansion rates, i.e., not for vanishing velocities. However, for large rates resulting in large variations of the front surface tension, we expect an increase of the passage time of the drop.

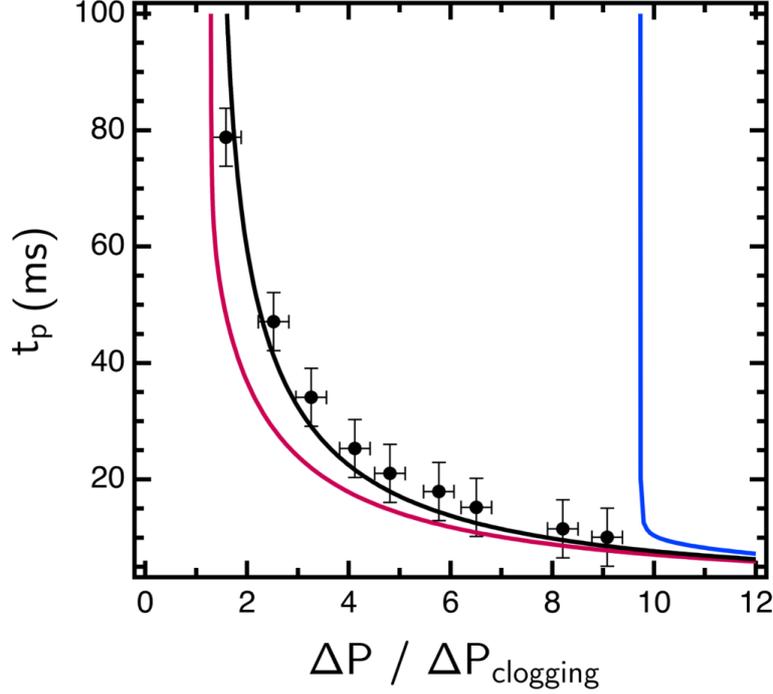


FIG. 12. Passage time of a surfactant-laden drop as a function of the imposed pressure difference normalized by the clogging pressure given by Eq. (5) with $Q = 0$. The time is the one needed by the drop to cross the contraction, i.e., to move from position z_1 to z_2 (see Fig. 2). Experimental data (symbols) are shown with the ones predicted for a constant surface tension at the front, respectively, γ_{cmc} (red line) and γ_{ow} (blue line). The predicted crossing time when the front surface tension is modified by the surface expansion is shown as a black line.

We arbitrarily define a passage time as the time needed for the mass center of the drop to move from z_1 to z_2 , where z_1 is the position along the z axis at which the drop starts losing its spherical shape, and z_2 the position at which the spherical shape is recovered. The passage time can be directly measured in the experiment and, since we fully describe the surface tension variations at the surface of the drop, it can also be computed using

$$t_p = \int_{z_1}^{z_2} \frac{\pi r^2(z)}{Q(z)} dz, \quad (13)$$

where $Q(z)$ is the drop flow rate predicted using Eq. (5) in which $\gamma_B = \gamma_{cmc}$ and γ_F is computed at each position from the expansion rate, using an empirical expression determined from the curve of Fig. 10. Since the expansion rate itself depends on the flow rate, an equation verified by Q is obtained, which is further solved numerically and injected in Eq. (13), itself numerically integrated.

Measurements of t_p are shown in Fig. 12 as a function of the imposed pressure normalized by the clogging pressure, together with the numerically integrated passage time given by Eq. (13). They are compared with the passage times of constant surface tension drops, respectively, without surfactant ($\gamma_F = \gamma_{o/w}$) and with a saturated interface ($\gamma_F = \gamma_{cmc}$). The pressure clogging threshold corresponds to the pressure value for which t_p becomes infinite. As expected, the threshold is strongly decreased by the addition of surfactant, and unperturbed by considering the concentration gradients effect. The experimental passage times are well described by the predicted ones, emphasizing the relevance of the simple model we have used. They are slightly larger than the passage times obtained by considering a constant surface tension and the effect is enhanced close to the clogging threshold. For instance, the time is almost twice as large for a pressure difference twice as large as the clogging threshold. Although moderate, the effect is expected to be amplified for drops passing in multiple

contractions. Therefore, induced surface concentration gradients need to be considered in order to fully predict the flows of surface-laden droplets in porous media.

V. CONCLUSION

We report experiments performed with particle-laden and surfactant-laden drops passing through a contraction under an imposed pressure, resulting in a large surface expansion of the drop. We have shown that the natures of both drops have a qualitatively similar behavior when crossing the contraction, with a decrease in the concentration of adsorbed species at their fronts. The resulting variations in surface tension as a function of flow rate we measure are in excellent agreement with the ones we predict. In particular, we show that above a threshold velocity value, a Marangoni flow opposes the decrease of surfactant concentration at the front interface due to surface expansion. We demonstrate that the induced surface tension gradients result in larger passage times through the contraction. Our results provide a quantitative experimental study of the concentration gradients induced by drop deformation in a constriction and shed light on the transport in porous media of droplets with adsorbed species at their surfaces.

APPENDIX A: INTERFACIAL VELOCITY

In this Appendix, we first establish the velocity profiles in the oil drop and water lubrication film, and further provide an expression for the velocity U_{int} at the o-w interface, in the frame of the capillary tube. We use the notations introduced in Fig. 7. Because the problem is axisymmetric, the velocity $u(r)$ at a given position z along the z axis is given by

For $0 < r < r_{\text{cap}} - h$,

$$u(r) = a_o r^2 + b_o. \quad (\text{A1})$$

For $r_{\text{cap}} - h < r < r_{\text{cap}}$,

$$u(r) = a_w (r_{\text{cap}} - r)^2, \quad (\text{A2})$$

where the indices o and w refer, respectively, to oil and water, and a_o , b_o , and a_w are constants. The velocity satisfies the no-slip boundary condition at the capillary wall, $u(r_{\text{cap}}) = 0$.

From continuity of the velocities, one obtains

$$a_w = \frac{b_o + a_o h^2 - 2a_o h r_{\text{cap}} + a_o r_{\text{cap}}^2}{h^2}. \quad (\text{A3})$$

The water and oil flow rates are therefore, respectively, given by

$$Q_w = \frac{2}{3} (b_o \pi r_{\text{cap}} + a_o \pi r_{\text{cap}}^3) h + O(h)^2, \quad (\text{A4})$$

$$Q_o = b_o \pi (h - r_{\text{cap}})^2 + \frac{1}{2} a_o \pi (h - r_{\text{cap}})^4. \quad (\text{A5})$$

As a result, $Q_w/Q_o \propto h/r_{\text{cap}}$ and the water flow rate is negligible compared to the oil flow rate. In the following we neglect its contribution to the flow rate; i.e., we consider $Q \approx Q_o$.

Stress continuity at the interface yields

$$\eta_w \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{(r_{\text{cap}}-h)^-} = \eta_o \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{(r_{\text{cap}}-h)^+} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}, \quad (\text{A6})$$

$$-2a_w h \eta_w = \frac{\partial \gamma}{\partial z} + 2a_o (r_{\text{cap}} - h) \eta_o. \quad (\text{A7})$$

Using Eqs. (A2)–(A7) and expanding in powers of h/r_{cap} , one obtains

$$U_{\text{int}} = u(r_{\text{cap}} - h) = -\frac{1}{2\eta_w} \frac{\partial \gamma}{\partial z} h + \frac{2Q\eta_o}{\pi r_{\text{cap}}^3 \eta_w} h + O(h)^2. \quad (\text{A8})$$

The first term of the right-hand term is the Marangoni velocity. The amplitude of the Marangoni effect is measured by the Marangoni number defined as the ratio of the Marangoni and front velocity of the drop, yielding

$$\text{Ma} = \frac{\partial \gamma}{\partial z} \frac{r_{\text{cap}}}{\eta_w} \frac{1}{U_F^{1/3} U_c^{2/3}}, \quad (\text{A9})$$

where, for the sake of simplicity, we have used the expression established by Bretherton for the thickness of the lubrication film, $h = r_{\text{cap}} \text{Ca}^{2/3}$, rather than Eq. (7) and differing with Eq. (7) by less than 15% for the largest capillary number. The capillary number is expressed as $\text{Ca} = U_F/U_c$ with $U_c = \gamma/\eta_w$ the capillary velocity.

If L is the length over which the interfacial tension gradient extends, $\frac{\partial \gamma}{\partial z} \approx (\gamma_{ow} - \gamma_{cmc})/L$. With $L = 500 \mu\text{m}$ and U_F ranging from 10^{-3} to 1 m s^{-1} , we obtain Marangoni numbers ranging from 0.1 to 1.

Interfacial viscosity effects have been neglected. For a surface viscosity η_s , they are measured by the Boussinesq number that compares the surface stress $\sim \eta_s U_{\text{int}}/\rho_F(z_F - z_B)$ with the viscous stress in the lubrication film $\sim \eta_w U_{\text{int}}/h$ and is therefore given by

$$\text{Bo} = \frac{\eta_s h}{\eta_w \rho_F (z_F - z_B)}. \quad (\text{A10})$$

With $\eta_s = 4.5 \times 10^{-5} \text{ Pa m s}$ [27], the maximum value of Bo is 10^{-2} in our experiments, confirming that the interfacial viscous stress is negligible.

APPENDIX B: SURFACTANT EXPANSION RATE

Here we compute the surface expansion rate at the front of the drop, as it passes through the contraction. Its general expression is the following:

$$\dot{A} = \frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dt}, \quad (\text{B1})$$

where S_F is the surface of the front spherical cap given by

$$S_F = \int_0^{\frac{\pi}{2}-\alpha} 2\pi \rho_F^2 \sin\theta d\theta = 2\pi \rho_F^2 \left(\frac{1 - \sin\alpha}{\cos^2\alpha} \right). \quad (\text{B2})$$

When the front of the drop moves forward over a distance $dz = z_F(t + dt) - z_F(t)$, its surface increase results from two contributions, as represented in Fig. 13. The first one corresponds to the expansion of the front spherical cap (red dotted line in Fig. 13), and the second one, to the supplementary surface spreading along the capillary wall (green line). The total surface variation is therefore given by

$$dS_F = dz \frac{\partial}{\partial z} \left[2\pi \rho_F^2(z) \frac{1 - \sin\alpha(z)}{\cos^2\alpha(z)} \right] + 2\pi \rho_F(z) \frac{dz - U_z \frac{dz}{U_F}}{\cos\alpha(z)}, \quad (\text{B3})$$

where α is the angle between the tangent to the drop surface at position z_F and the horizontal axis.

Since $U_{\text{int}} < U_F$, the surface expansion rate can be approximated as

$$\dot{A} = \frac{\frac{\partial}{\partial z} \left[2\pi \rho_F^2(z) \frac{1 - \sin\alpha(z)}{\cos^2\alpha(z)} \right] + \frac{2\pi \rho_F(z)}{\cos\alpha}}{2\pi \rho_F^2(z) \frac{1 - \sin\alpha(z)}{\cos^2\alpha(z)}} U_F. \quad (\text{B4})$$

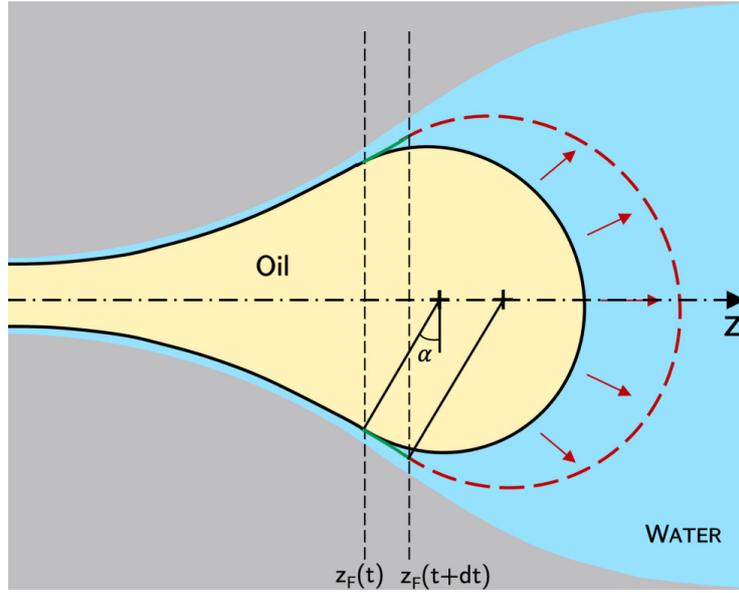


FIG. 13. Schematic representation of the drop at two successive instants in the constriction showing how the surface expands .

In practice, all geometrical parameters in Eq. (B4) can be measured by image analysis, as well as the drop front velocity U_F , allowing measurements of the surface expansion rate at the drop front. The resulting expansion rates measured at the center of the constriction are shown in Fig. 14 for surfactant-laden drops and at different concentrations of surfactants in the aqueous solution.

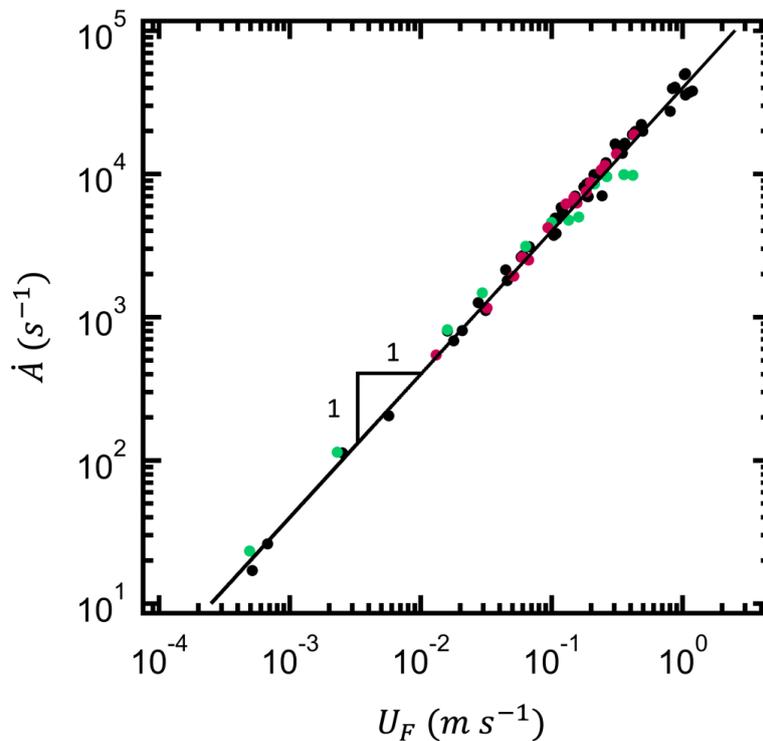


FIG. 14. Surface expansion rate of surfactant-laden droplets as a function of their front velocity, computed following Eq. (B4) for surfactant concentrations of 1 cmc (green symbols), 5 cmc (black symbols), and 10 cmc (red symbols). Solid line represents Eq. (B5) with $\rho_F = 25 \mu\text{m}$.

The expansion rate increases linearly with the front velocity of the drop, as a result of the negligible derivative term in Eq. (B4). Since at the center of the contraction $\alpha = 0$, we have found the expansion rate at that point is well described by the simple expression (shown by the solid line in Fig. 14)

$$\dot{A} = \frac{U_F}{\rho_F}. \quad (\text{B5})$$

APPENDIX C: CRITICAL EXPANSION RATES FOR A TRANSFER LIMITED BY MICELLE DIFFUSION OR SURFACTANT ADSORPTION

First, we show here that, if the transfer of surfactants from the bulk to the surface was limited by the diffusion process, then the variations of surface concentration with the expansion rate would depend on the surfactant concentration. A similar calculation is reported in the literature but for concentrations below the cmc [28]. Here, we consider concentrations that are larger than the cmc; it is therefore the advection and diffusion of micelles that can limit the transfer to the interface since the concentration of free surfactant remains constant. In a one-dimensional (1D) description, in the frame of the interface, the equation verified by the surfactants aggregated in micelles, of concentration $c_M = c - c_{\text{cmc}}$, is

$$u_z \frac{\partial c_M}{\partial z} + D_M \frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} = 0, \quad (\text{C1})$$

where u_z is the velocity of water, and hence of the micelles in the frame of the interface and D_M is their diffusion coefficient. Note that in this frame $u_z = -\dot{A}z$. The solution to Eq. (C1) is (see [29] for the complete demonstration)

$$c_M(z) = C \int_0^z e^{-\dot{A}y^2/2D_M} dy + B = c_S + \frac{c_\infty - c_S}{\int_0^\infty e^{-\dot{A}y^2/2D_M} dy} \int_0^z e^{-\dot{A}y^2/2D_M} dy, \quad (\text{C2})$$

where c_∞ and c_S are, respectively, the surfactants in micelle concentration far away from the drop and at its interface. The flux of micelles to the drop surface is, therefore,

$$J = D_M \frac{\partial c_M}{\partial z} = D_M \frac{c_\infty - c_S}{\int_0^\infty e^{-\dot{A}y^2/2D_M} dy} = D_M (c_\infty - c_S) 2 \sqrt{\frac{\dot{A}}{2\pi D_M}}. \quad (\text{C3})$$

In stationary conditions, the flux balances the decrease rate in surfactant induced by surface expansion $\Gamma_F \dot{A}$, yielding

$$c_\infty - c_S = \Gamma_F \sqrt{\frac{\pi \dot{A}}{2D_m}}. \quad (\text{C4})$$

As long as c_S remains positive, there are micelles in the vicinity of the interface, and the interfacial tension remains almost constant. The critical value of the expansion rate above which Γ_F is expected to decrease corresponds thus to zero micelle concentration close to the surface, i.e., $c_S = 0$; therefore

$$\dot{A}_c = \frac{2D_m}{\pi} \left(\frac{c - c_{\text{cmc}}}{\Gamma_{\text{cmc}}} \right)^2. \quad (\text{C5})$$

With $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, the critical value of the expansion rate is $\dot{A}_c = 1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ for $c = 5c_{\text{cmc}}$ and $\dot{A}_c = 6.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ for $c = 10c_{\text{cmc}}$.

Second, we show that if the transfer of surfactants from the bulk to the surface was limited by surfactant adsorption, it would also depend on surfactant concentration.

The expansion of the drop surface decreases the surfactant concentration at the front, Γ_F , below its initial value Γ_{cmc} whereas the adsorption from the bulk within a finite adsorption time τ keeps

opposing this decrease. In this picture, the rate of variation of the surface concentration is given by

$$\frac{d\Gamma_F}{dt} = -A\Gamma_F + \frac{\Gamma_{\text{cmc}} - \Gamma_F}{\tau}. \quad (\text{C6})$$

Assuming a stationary state is reached yields the following expression for the surface concentration:

$$\Gamma_F = \frac{\Gamma_{\text{cmc}}}{1 + A\tau}. \quad (\text{C7})$$

According to Eq. (C7), the threshold value of the expansion rate above which Γ_F is expected to decrease is the inverse of the adsorption time, $1/\tau$. Although not accurately measured, this time has been shown to depend on both concentration and salt content [26].

-
- [1] A. Z. Zinchenko and R. H. Davis, Motion of deformable drops through porous media, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **49**, 71 (2017).
 - [2] H. Chio, M. J. Jensen, X. L. Wang, H. Bruus, and D. Attinger, Transient pressure drops of gas bubbles passing through liquid-filled microchannel contractions: An experimental study, *J. Micromech. Microeng.* **16**, 143 (2006).
 - [3] S. Cobos, M. S. Carvalho, and V. Alvarado, Flow of oil-water emulsions through a constricted capillary, *Int. J. Multiphase Flow* **35**, 507 (2009).
 - [4] D. J. E. Harvie, M. R. Davidson, J. J. Cooper-White, and M. Rudman, A parametric study of droplet deformation through a microfluidic contraction: Low viscosity Newtonian droplets, *Chem. Eng. Sci.* **61**, 5149 (2006).
 - [5] T. M. Tsai and M. J. Miksis, Dynamics of a drop in a constricted capillary-tube, *J. Fluid Mech.* **274**, 197 (1994).
 - [6] M. J. Jensen, G. Goranovic, and H. Bruus, The clogging pressure of bubbles in hydrophilic microchannel contractions, *J. Micromech. Microeng.* **14**, 876 (2004).
 - [7] A. Singla and B. Ray, Effects of surface topography on low Reynolds number droplet/bubble flow through a constricted passage, *Phys. Fluids* **33**, 011301 (2021).
 - [8] D. R. Graham and J. J. L. Higdon, Oscillatory flow of droplets in capillary tubes. Part 2. Constricted tubes, *J. Fluid Mech.* **425**, 55 (2000).
 - [9] J. B. Jang, Z. H. Sun, and J. C. Santamarina, Capillary pressure across a pore throat in the presence of surfactants, *Water Resour. Res.* **52**, 9586 (2016).
 - [10] T. M. Tsai and M. J. Miksis, The effects of surfactant on the dynamics of bubble snap-off, *J. Fluid Mech.* **337**, 381 (1997).
 - [11] J. R. Gissinger, A. Z. Zinchenko, and R. H. Davis, Drops with insoluble surfactant squeezing through interparticle constrictions, *J. Fluid Mech.* **878**, 324 (2019).
 - [12] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, and N. Quirke, Structure and collapse of particle monolayers under lateral pressure at the octane/aqueous surfactant solution interface, *Langmuir* **16**, 8820 (2000).
 - [13] H. Xu, S. Melle, K. Golemanov, and G. Fuller, Shape and buckling transitions in solid-stabilized drops, *Langmuir* **21**, 10016 (2005).
 - [14] S. O. Asekomhe, R. Chiang, J. H. Masliyah, and J. A. W. Elliott, Some observations on the contraction behavior of a water-in-oil drop with attached solids, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 1241 (2005).
 - [15] N. Samudrala, J. Nam, R. Sarfati, R. W. Style, and E. R. Dufresne, Mechanical stability of particle-stabilized droplets under micropipette aspiration, *Phys. Rev. E* **95**, 012805 (2017).
 - [16] V. Garbin, Collapse mechanisms and extreme deformation of particle-laden interfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **39**, 202 (2019).
 - [17] C. A. Gu and L. Botto, Buckling vs. particle desorption in a particle-covered drop subject to compressive surface stresses: A simulation study, *Soft Matter* **14**, 711 (2018).

- [18] F. Jousse, G. P. Lian, R. Janes, and J. Melrose, Compact model for multi-phase liquid-liquid flows in micro-fluidic devices, *Lab Chip* **5**, 646 (2005).
- [19] S. P. Moulik, M. E. Haque, P. K. Jana, and A. R. Das, Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states, *J. Phys. Chem.* **100**, 701 (1996).
- [20] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, and B. Janczuk, Activity and thermodynamic parameters of some surfactants adsorption at the water-air interface, *Fluid Phase Equilib.* **318**, 25 (2012).
- [21] V. Kedar and S. S. Bhagwat, Effect of salinity on the IFT between aqueous surfactant solution and crude oil, *Pet. Sci. Technol.* **36**, 835 (2018).
- [22] J. Frelichowska, M. A. Bolzinger, and Y. Chevalier, Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* **351**, 348 (2010).
- [23] F. P. Bretherton, The motion of long bubbles in tubes, *J. Fluid Mech.* **10**, 166 (1961).
- [24] P. Aussillous and D. Quere, Quick deposition of a fluid on the wall of a tube, *Phys. Fluids* **12**, 2367 (2000).
- [25] E. Klaseboer, R. Gupta, and R. Manica, An extended Bretherton model for long Taylor bubbles at moderate capillary numbers, *Phys. Fluids* **26**, 032107 (2014).
- [26] B. Petkova, S. Tcholakova, M. Chenkova, K. Golemanov, N. Denkov, D. Thorley, and S. Stoyanov, Foamability of aqueous solutions: Role of surfactant type and concentration, *Adv. Colloid Interface Sci.* **276**, 102084 (2020).
- [27] H. Huhnerfuss, Surface viscosity measurements—a revival of a nearly forgotten surface chemical method, *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 84 (1985).
- [28] N. C. Christov, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, Maximum bubble pressure method: Universal surface age and transport mechanisms in surfactant solutions, *Langmuir* **22**, 7528 (2006).
- [29] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics* (Prentice-Hall, Inc., Hoboken, NJ, 1962).

ANNEXE D. ARTICLE "PASSAGE OF SURFACTANT-LADEN AND
PARTICLE-LADEN DROPS THROUGH A CONTRACTION"

Annexe E

Influence de la viscosité de l'huile sur l'écoulement d'une goutte de Pickering

Dans cette annexe, nous mettons en évidence l'influence de la viscosité de l'huile sur l'écoulement d'une goutte Pickering dans la contraction. Les deux expériences présentées ici correspondent au régime lubrifiant visqueux, c'est-à-dire que les gouttes s'écoulent en régime de lubrification sans mouillage et sans frottement des particules sur le canal.

La Figure E.1 présente les mesures de débit pour deux gouttes de Pickering. Le seul paramètre qui change entre les deux expériences est l'huile choisie pour la goutte : le dodécane dans un cas, et l'hexadécane dans l'autre.

Nous avons utilisé de l'hexadécane acheté chez *Sigma Aldrich* et de pureté supérieure à 99.0%. Sa densité est de 0.77 et il est immiscible avec l'eau. Il présente une viscosité $\eta_o = 3.03 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$. Nous mesurons sa tension interfaciale avec la solution aqueuse de NaCl à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$: $\gamma_{o/w} = 27.2 \pm 0.6 \text{ mN.m}^{-1}$.

Nous rappelons que la tension interfaciale avec l'eau pour le dodécane est $\gamma_{o/w} = 38.6 \pm 0.6 \text{ mN.m}^{-1}$. Les valeurs de ces tensions peuvent modifier la valeur du minimum de débit lorsque l'avant de la goutte passe. Ce n'est néanmoins pas l'objet de cette annexe et nous ne chercherons pas à comparer les minimums entre eux. En revanche, nous constatons dans la partie intermédiaire de la courbe ($-400 \mu\text{m} < z_G < 500 \mu\text{m}$), que le débit pour l'hexadécane présente un plateau à une valeur presque deux fois plus faible que pour le dodécane. Or, c'est dans cette partie intermédiaire que la goutte est la plus allongée et que la dissipation visqueuse le long de la goutte est ainsi maximale. L'hexadécane présente une viscosité 2.25 fois plus élevée que le dodécane. Nous rappelons que la résistance hydrodynamique s'écrit :

$$\Psi = \frac{4\eta_e}{\pi} \left[\int_{z_{up}}^{z_B} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz + \frac{\eta_o}{\eta_e} \int_{z_B}^{z_F} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz + \int_{z_F}^{z_{down}} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz \right] \quad (\text{E.1})$$

ANNEXE E. INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ DE L'HUILE SUR L'ÉCOULEMENT D'UNE GOUTTE DE PICKERING

Le terme dominant lorsque la goutte est au milieu du canal est :

$$\frac{\eta_o}{\eta_e} \int_{z_B}^{z_F} \frac{1}{r_{cap}(z)^4} dz \quad (\text{E.2})$$

Il est proportionnel au rapport des viscosités entre l'huile et la phase externe. Ainsi, augmenter la viscosité de l'huile augmente la résistance hydrodynamique. Nous observons bien que les temps de passage, mesurés dans les expériences correspondantes, de la goutte d'hexadécane est deux fois plus élevé que pour une goutte de dodécane.

En somme, augmenter la viscosité de l'huile a pour conséquence d'augmenter le temps de passage de la goutte.

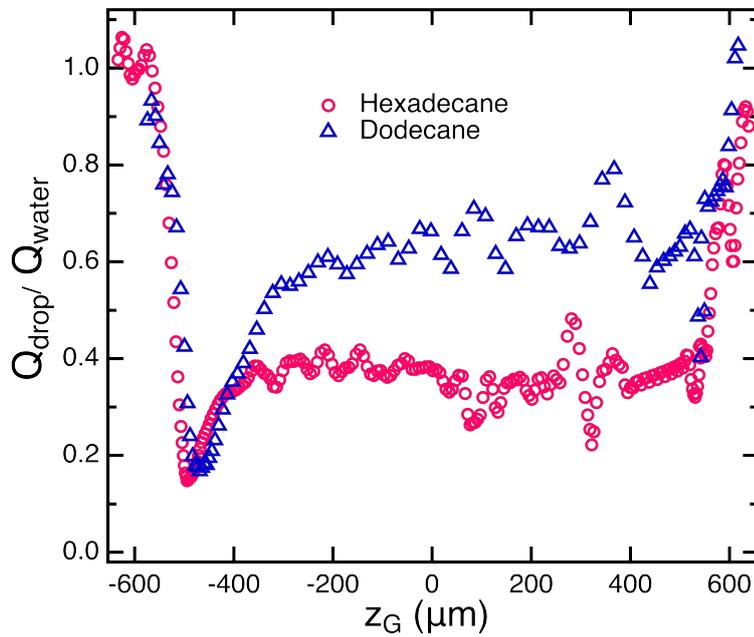


Fig. E.1 Débit normalisé en fonction de la position du centre de deux masses pour deux gouttes Pickering de rayon $R = 243 \mu\text{m}$ couvertes de particules avec $r_s = 750 \text{ nm}$, avec $\Delta P = 3720 \text{ Pa}$. Points bleus : goutte de dodécane ; points rouges : goutte d'hexadécane.

Bibliographie

- [1] O. F. DEVEREUX; «Emulsion flow in porous solids : I. A flow model»; *The Chemical Engineering Journal* **7**, p. 121–128 (1974). ISSN 0300-9467. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300946774850057>.
- [2] O. F. DEVEREUX; «Emulsion flow in porous solids : II. experiments with a crude oil-in-water emulsion in porous sandstone»; *The Chemical Engineering Journal* **7**, p. 129–136 (1974). ISSN 0300-9467. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300946774850069>.
- [3] S. BURET, L. NABZAR & A. JADA; «Water Quality and Well Injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?»; *SPE Journal* **15**, p. 557–568 (2010). ISSN 1086-055X. <https://doi.org/10.2118/122060-PA>; <https://onepetro.org/SJ/article-pdf/15/02/557/2106117/spe-122060-pa.pdf>.
- [4] BURET, S. (BURET, NABZAR, L. NABZAR, JADA & A. JADA; «Water Quality and Well Injectivity : Do Residual Oil-in-Water Emulsions Matter?»; *SPE JOURNAL* **15**, p. 557–568 (2010).
- [5] Z. CHEN, M. DONG, M. HUSEIN & S. BRYANT; «Effects of Oil Viscosity on the Plugging Performance of Oil-in-Water Emulsion in Porous Media»; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **57**, p. 7301–7309 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00889>; <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00889>.
- [6] A. PERAZZO, G. TOMAIUOLO, V. PREZIOSI & S. GUIDO; «Emulsions in porous media : From single droplet behavior to applications for oil recovery»; *Advances in Colloid and Interface Science* **256**, p. 305–325 (2018). ISSN 0001-8686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868618300174>.
- [7] L. YU, Q. SANG, M. DONG & Y. YUAN; «Effects of Interfacial Tension and Droplet Size on the Plugging Performance of Oil-in-Water Emulsions in Porous Media»; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **56**, p. 9237–9246 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01770>; <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01770>.

BIBLIOGRAPHIE

- [8] M. FRANÇOIS; *Approche expérimentale d'écoulement gaz/liquide en milieu poreux modèle : application aux lits fixes pour la catalyse hétérogène*; Theses; Université de Bordeaux (2016). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01661605>.
- [9] Y. GAI, J. W. KHOR & S. K. Y. TANG; «Confinement and viscosity ratio effect on droplet break-up in a concentrated emulsion flowing through a narrow constriction»; *Lab Chip* **16**, p. 3058–3064 (2016). <http://dx.doi.org/10.1039/C6LC00478D>.
- [10] E. DRESSAIRE & A. SAURET; «Clogging of microfluidic systems»; *Soft Matter* **13**, p. 37–48 (2017). <http://dx.doi.org/10.1039/C6SM01879C>. 5, 6
- [11] H. M. WYSS, D. L. BLAIR, J. F. MORRIS, H. A. STONE & D. A. WEITZ; «Mechanism for clogging of microchannels»; *Phys. Rev. E* **74**, p. 061 402 (2006). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.74.061402>. 6
- [12] M. R. A. M. T. H. DERSOIR, B. and de Saint Vincent; «Clogging of a single pore by colloidal particles»; *Microfluid Nanofluid* **19**, p. 953–961 (2015). 6
- [13] G. C. AGBANGLA, ÉRIC CLIMENT & P. BACCHIN; «Experimental investigation of pore clogging by microparticles : Evidence for a critical flux density of particle yielding arches and deposits»; *Separation and Purification Technology* **101**, p. 42–48 (2012). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586612004868>.
- [14] D. LIN, J. and Bourrier & P. DIHAN, M. and Duru; «Particle deposition onto a microsieve»; *Physics of Fluids* **21**, p. 073 301 (2009). 5
- [15] N. ROUSSEL, T. L. H. NGUYEN & P. COUSSOT; «General Probabilistic Approach to the Filtration Process»; *Phys. Rev. Lett.* **98**, p. 114 502 (2007). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.114502>. 5
- [16] G. H. GOLDSZTEIN & J. C. SANTAMARINA; «Suspension extraction through an opening before clogging»; *Applied Physics Letters* **85**, p. 4535–4537 (2004). <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1818342>; <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1818342>. 6
- [17] F. JOUSSE, G. LIAN, R. JANES & J. MELROSE; «Compact model for multi-phase liquid–liquid flows in micro-fluidic devices»; *Lab Chip* **5**, p. 646–656 (2005). <http://dx.doi.org/10.1039/B416666C>. 51
- [18] A. Z. ZINCHENKO & R. H. DAVIS; «Motion of Deformable Drops Through Porous Media»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **49**, p. 71–90 (2017). <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010816-060331>; <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010816-060331>. 7

- [19] H. CHIO, M. JENSEN, X. WANG, H. BRUUS & D. ATTINGER; «Transient pressure drops of gas bubbles passing through liquid-filled microchannel contractions : An experimental study»; *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING* **16**, p. 143–149 (2006). 7, 8, 65
- [20] S. COBOS, M. CARVALHO & V. ALVARADO; «Flow of oil–water emulsions through a constricted capillary»; *International Journal of Multiphase Flow* **35**, p. 507–515 (2009). 7
- [21] D. HARVIE, M. DAVIDSON, J. COOPER-WHITE & M. RUDMAN; «A parametric study of droplet deformation through a microfluidic contraction : Low viscosity Newtonian droplets»; *Chemical Engineering Science* **61**, p. 5149–5158 (2006). 7
- [22] T. TSAI & M. MIKSYS; «Dynamics of a Drop in a Constricted Capillary Tube»; *Journal of Fluid Mechanics* **274**, p. 197–217 (1994). ISSN 0022-1120. 7
- [23] J. JENSEN, G. GORANOVIĆ & H. BRUUS; «The clogging pressure of bubbles in hydrophilic microchannel contractions»; *Journal of Micromechanics and Microengineering* **14**, p. 876 (2004). 7
- [24] A. SINGLA & B. RAY; «Effects of surface topography on low Reynolds number droplet bubble flow through a constricted passage»; *Physics of Fluids* **33**, p. 011 301 (2021). 7
- [25] D. R. GRAHAM & J. J. L. HIGDON; «Oscillatory flow of droplets in capillary tubes. Part 2. Constricted tubes»; *Journal of Fluid Mechanics* **425**, p. 55–77 (2000). 7
- [26] Z. SUN & J. C. SANTAMARINA; «Haines jumps : Pore scale mechanisms»; *Phys. Rev. E* **100**, p. 023 115 (2019). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.100.023115>.
- [27] F. P. BRETHERTON; «THE MOTION OF LONG BUBBLES IN TUBES»; *Journal of Fluid Mechanics* **10**, p. 166–188 (1961). 8, 25, 61, 83, 97, 98, 104, 110
- [28] P. AUSSILLOUS & D. QUERE; «Quick deposition of a fluid on the wall of a tube»; *Physics of Fluids* **12**, p. 2367–2371 (2000). 8
- [29] E. KLASEBOER, R. GUPTA & R. MANICA; «An extended Bretherton model for long Taylor bubbles at moderate capillary numbers»; *Physics of Fluids* **26**, p. 032 107 (2014). 8, 62, 83, 110
- [30] M. J. ROSEN & K. J. T.; *Characteristic Features of Surfactants* (John Wiley and Sons, Ltd); ISBN 9781118228920. 8

BIBLIOGRAPHIE

- [31] M. J. ROSEN & K. J. T. ; *Micelle Formation by Surfactants* (John Wiley and Sons, Ltd); ISBN 9781118228920. 9
- [32] M. J. ROSEN & K. J. T. ; *Adsorption of Surface-Active Agents at Interfaces : The Electrical Double Layer*; chapitre 2, p. 39–122 (John Wiley and Sons, Ltd) (2012); ISBN 9781118228920. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118228920.ch2>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118228920.ch2>. 10, 34
- [33] J. EASTOE & J. DALTON ; «Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air water interface»; *Advances in Colloid and Interface Science* **85**, p. 103–144 (2000). 11
- [34] C. H. CHANG & E. I. FRANCES ; «Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **100**, p. 1–45 (1995). ISSN 0927-7757. 10, 11
- [35] A. ZDZIENICKA, K. SZYMCZYK, J. KRAWCZYK & B. JAŃCZUK ; «Activity and thermodynamic parameters of some surfactants adsorption at the water–air interface»; *Fluid Phase Equilibria* **318**, p. 25–33 (2012). ISSN 0378-3812. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381212000155>. 10
- [36] S.-Y. LIN, R.-Y. TSAY, L.-W. LIN & S.-I. CHEN ; «Adsorption Kinetics of C12E8 at the Air-Water Interface : Adsorption onto a Clean Interface»; *Langmuir* **12**, p. 6530–6536 (1996). <https://doi.org/10.1021/la9605798>; <https://doi.org/10.1021/la9605798>. 11
- [37] M. J. ROSEN & K. J. T. ; *Reduction of Surface and Interfacial Tension by Surfactants*; chapitre 5, p. 235–271 (John Wiley and Sons, Ltd) (2012); ISBN 9781118228920. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118228920.ch2>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118228920.ch2>. 10
- [38] M. FERRARI, L. LIGGIERI & F. RAVERA ; «Adsorption Properties of C10E8 at the Water–Hexane Interface»; *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, p. 10521–10527 (1998). <https://doi.org/10.1021/jp9827429>; <https://doi.org/10.1021/jp9827429>.
- [39] N. MUCIC, N. KOVALCHUK, E. AKSENEKO, V. FAINERMAN & R. MILLER ; «Adsorption layer properties of alkyltrimethylammonium bromides at interfaces between water and different alkanes»; *Journal of Colloid and Interface Science* **410**, p. 181–187 (2013). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979713006851>. 10

- [40] D.-M. ZHU & R. K. EVANS; «Molecular Mechanism and Thermodynamics Study of Plasmid DNA and Cationic Surfactants Interactions»; *Langmuir* **22**, p. 3735–3743 (2006). <https://doi.org/10.1021/la052161s>; <https://doi.org/10.1021/la052161s>.
- [41] K. M. SACHIN, S. A. KARPE, M. SINGH & A. BHATTARAI; «Self-assembly of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide mixed surfactants with dyes in aqueous mixtures»; *Royal Society Open Science* **6**, p. 181979 (2019). <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsos.181979>; <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsos.181979>.
- [42] M. R. RAHMAN & N. ISLAM; «Micellization Behavior and Thermodynamic Properties of N-Alkyl Trimethylammonium Bromide Surfactants in aqueous media at different temperatures»; (2015). 33
- [43] S. P. MOULIK, M. E. HAQUE, P. K. JANA & A. R. DAS; «Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States»; *The Journal of Physical Chemistry* **100**, p. 701–708 (1996). <https://doi.org/10.1021/jp9506494>; <https://doi.org/10.1021/jp9506494>.
- [44] V. B. FAINERMAN, E. V. AKSENEKO, N. MUCIC, A. JAVADI & R. MILLER; «Thermodynamics of adsorption of ionic surfactants at water/alkane interfaces»; *Soft Matter* **10**, p. 6873–6887 (2014). <http://dx.doi.org/10.1039/C4SM00463A>. 10
- [45] Y. HE; *Study on the Interfacial Properties of Surfactants and Their Interactions with DNA*; Theses; Paris Sud XI (2013). 11
- [46] E. A. VOGLER; «A simple mathematical model of time-dependent interfacial tension»; *Journal of Colloid and Interface Science* **133**, p. 228–236 (1989). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979789902968>. 11
- [47] C. FRESE, S. RUPPERT, H. SCHMIDT-LEWERKÜHNE, K. P. WITTERN, R. EGGERS, V. B. FAINERMAN & R. MILLER; «Analysis of dynamic surface tension data for SDS–DTAB mixed solutions»; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, p. 1592–1596 (2004). <http://dx.doi.org/10.1039/B313880A>.
- [48] H. DIAMANT & D. ANDELMAN; «Kinetics of Surfactant Adsorption at Fluid–Fluid Interfaces»; *The Journal of Physical Chemistry* **100**, p. 13732–13742 (1996). <https://doi.org/10.1021/jp960377k>; <https://doi.org/10.1021/jp960377k>. 11
- [49] Y. HE, P. YAZHGUR, A. SALONEN & D. LANGEVIN; «Adsorption–desorption kinetics of surfactants at liquid surfaces»; *Advances in Colloid and Interface Science* **222**,

BIBLIOGRAPHIE

- p. 377–384 (2015). ISSN 0001-8686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614002498>; reinhard Miller, Honorary Issue.
- [50] H. RITACCO, H. LANGEVIN, Dominique and & D. ANDELMAN; «Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Ionic Surfactants : Role of Electrostatics»; *Langmuir* **27**, p. 1009–1014 (2011). <https://doi.org/10.1021/la103039v>; pMID : 21204545; <https://doi.org/10.1021/la103039v>. 11
- [51] C. STUBENRAUCH, V. B. FAINERMAN, E. V. AKSENEKO & R. MILLER; «Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Water/Air Interface»; *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, p. 1505–1509 (2005). <https://doi.org/10.1021/jp0465251>; pMID : 16851122; <https://doi.org/10.1021/jp0465251>. 11
- [52] V. KEDAR & S. S. BHAGWAT; «Effect of salinity on the IFT between aqueous surfactant solution and crude oil»; *Petroleum Science and Technology* **36**, p. 835–842 (2018). <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1447953>.
- [53] P. A. KRALCHEVSKY & N. D. DENKOV; «Capillary forces and structuring in layers of colloid particles»; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **6**, p. 383–401 (2001). ISSN 1359-0294. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029401001054>. 15
- [54] S. H. BEHRENS & D. G. GRIER; «The charge of glass and silica surfaces»; *The Journal of Chemical Physics* **115**, p. 6716–6721 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1404988>; <https://doi.org/10.1063/1.1404988>.
- [55] M. OETTEL, A. DOMINGUEZ & S. DIETRICH; «Effective capillary interaction of spherical particles at fluid interfaces»; *Phys. Rev. E* **71**, p. 051401 (2005). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.051401>.
- [56] M. OETTEL & S. DIETRICH; «Colloidal Interactions at Fluid Interfaces»; *Langmuir* **24**, p. 1425–1441 (2008). <https://doi.org/10.1021/la702794d>; pMID : 18179271; <https://doi.org/10.1021/la702794d>. 15
- [57] A. J. HURD; «The electrostatic interaction between interfacial colloidal particles»; *Journal of Physics A: Mathematical and General* **18**, p. L1055–L1060 (1985). <https://doi.org/10.1088/0305-4470/18/16/011>. 14
- [58] P. PIERANSKI; «Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals»; *Phys. Rev. Lett.* **45**, p. 569–572 (1980). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.569>.
- [59] K. D. DANOV & P. A. KRALCHEVSKY; «Electric forces induced by a charged colloid particle attached to the water–nonpolar fluid interface»; *Journal of Colloid*

- and Interface Science **298**, p. 213–231 (2006). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705012841>. 14
- [60] V. GARBIN; «Collapse mechanisms and extreme deformation of particle-laden interfaces»; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **39**, p. 202–211 (2019). ISSN 1359-0294. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029418301122>; special Topic Section : Outstanding Young Researchers in Colloid and Interface Science. 16, 114
- [61] R. AVEYARD, J. H. CLINT, D. NEES & N. QUIRKE; «Structure and Collapse of Particle Monolayers under Lateral Pressure at the Octane/Aqueous Surfactant Solution Interface»; *Langmuir* **16**, p. 8820–8828 (2000). <https://doi.org/10.1021/la000060i>; <https://doi.org/10.1021/la000060i>. 16, 114
- [62] S. E. RAHMAN, N. LAAL-DEHGHANI, S. BARMAN & G. F. CHRISTOPHER; «Modifying interfacial interparticle forces to alter microstructure and viscoelasticity of densely packed particle laden interfaces»; *Journal of Colloid and Interface Science* **536**, p. 30–41 (2019). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979718312165>. 15, 18
- [63] O. PITOIS & F. ROUYER; «Rheology of particulate rafts, films, and foams»; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **43**, p. 125–137 (2019). ISSN 1359-0294. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029418301365>; rheology. 17, 114, 119
- [64] S. RAZAVI, K. D. CAO, B. LIN, K. Y. C. LEE, R. S. TU & I. KRETZSCHMAR; «Collapse of Particle-Laden Interfaces under Compression : Buckling vs Particle Expulsion»; *Langmuir* **31**, p. 7764–7775 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01652>; pMID : 26099031; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01652>. 17, 18
- [65] D. VELLA, P. AUSSILLOUS & L. MAHADEVAN; «Elasticity of an interfacial particle raft»; *Europhysics Letters (EPL)* **68**, p. 212–218 (2004). <https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10202-x>. 17, 18, 19, 120, 121, 122
- [66] E. CERDA & L. MAHADEVAN; «Geometry and Physics of Wrinkling»; *Phys. Rev. Lett.* **90**, p. 074302 (2003). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.074302>.
- [67] T. D. KASSUGA & J. P. ROTHSTEIN; «Buckling of particle-laden interfaces»; *Journal of Colloid and Interface Science* **448**, p. 287–296 (2015). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715001678>. 18, 19

BIBLIOGRAPHIE

- [68] S. BARMAN & G. F. CHRISTOPHER; «Role of capillarity and microstructure on interfacial viscoelasticity of particle laden interfaces»; *Journal of Rheology* **60**, p. 35–45 (2016). <https://doi.org/10.1122/1.4935128>; <https://doi.org/10.1122/1.4935128>. 18
- [69] J. H. J. THIJSEN & J. VERMANT; «Interfacial rheology of model particles at liquid interfaces and its relation to (bicontinuous) Pickering emulsions»; *Journal of Physics: Condensed Matter* **30**, p. 023 002 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa9c74>. 18
- [70] H. SCHWARTZ, Y. HAREL & S. EFRIMA; «Surface Behavior and Buckling of Silver Interfacial Colloid Films»; *Langmuir* **17**, p. 3884–3892 (2001). <https://doi.org/10.1021/1a0100690>; <https://doi.org/10.1021/1a0100690>.
- [71] S. T. MILNER, J. F. JOANNY & P. PINCUS; «Buckling of Langmuir Monolayers»; *Europhysics Letters (EPL)* **9**, p. 495–500 (1989). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/9/5/015>.
- [72] N. C. KEIM & P. E. ARRATIA; «Mechanical and Microscopic Properties of the Reversible Plastic Regime in a 2D Jammed Material»; *Phys. Rev. Lett.* **112**, p. 028 302 (2014). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.028302>.
- [73] P. CICUTA & D. VELLA; «Granular Character of Particle Rafts»; *Physical Review Letters* **102** (2009). ISSN 1079-7114. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.138302>. 19
- [74] N. TACCOEN, F. m. c. LEQUEUX, D. Z. GUNES & C. N. BAROUD; «Probing the Mechanical Strength of an Armored Bubble and Its Implication to Particle-Stabilized Foams»; *Phys. Rev. X* **6**, p. 011 010 (2016). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.6.011010>.
- [75] O. PITOIS, M. BUISSON & X. CHATEAU; «On the collapse pressure of armored bubbles and drops»; *European Physical Journal E: Soft matter and biological physics* **38**, p. 48 (2015). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01189021>.
- [76] C. GU & L. BOTTO; «Buckling vs. particle desorption in a particle-covered drop subject to compressive surface stresses : a simulation study»; *Soft Matter* **14**, p. 711–724 (2018). <http://dx.doi.org/10.1039/C7SM01912B>. 17, 18, 125
- [77] S. C. P. V. D. AUMAITRE, Elodie; KNOCHE; «Wrinkling in the deflation of elastic bubbles»; *The European physical journal. E, Soft matter (Print)* (2013)ISSN 1292-8941.
- [78] V. GARBIN, J. C. CROCKER & K. J. STEBE; «Forced Desorption of Nanoparticles from an Oil–Water Interface»; *Langmuir* **28**, p. 1663–1667 (2012). <https://doi.org/10.1021/la201201a>.

- [//doi.org/10.1021/la202954c](https://doi.org/10.1021/la202954c); pMID : 21932845; <https://doi.org/10.1021/la202954c>.
- [79] S. O. ASEKOMHE, R. CHIANG, J. H. MASLIYAH & J. A. W. ELLIOTT; «Some Observations on the Contraction Behavior of a Water-in-Oil Drop with Attached Solids»; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, p. 1241–1249 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie040134b>; <https://doi.org/10.1021/ie040134b>. 17
- [80] N. SAMUDRALA, J. NAM, R. SARFATI, R. W. STYLE & E. R. DUFRESNE; «Mechanical stability of particle-stabilized droplets under micropipette aspiration»; *Phys. Rev. E* **95**, p. 012 805 (2017). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.012805>.
- [81] H. XU, S. MELLE, K. GOLEMANOV & G. FULLER; «Shape and Buckling Transitions in Solid-Stabilized Drops»; *Langmuir* **21**, p. 10016–10020 (2005). <https://doi.org/10.1021/la0507378>; pMID : 16229521; <https://doi.org/10.1021/la0507378>. 17
- [82] J. CHEN, R. VOGEL, S. WERNER, G. HEINRICH, D. CLAUSSE & V. DUTSCHK; «Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **382**, p. 238–245 (2011). ISSN 0927-7757. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711000999>; a collection of papers from the 8th EUFOAM Conference and the Meetings of COST Actions D43 and P21. 17
- [83] M. V. KEMPIN, M. KRAUME & A. DREWS; «W/O Pickering emulsion preparation using a batch rotor-stator mixer – Influence on rheology, drop size distribution and filtration behavior»; *Journal of Colloid and Interface Science* **573**, p. 135–149 (2020). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979720304070>. 17
- [84] P. JOP, Y. FORTERRE & O. POULIQUEN; «A constitutive law for dense granular flows»; *Nature* **441**, p. 727–730 (2006). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00118375>; <http://www.nature.com/nature/journal/v441/n7094/abs/nature04801.html>.
- [85] F. BOYER, E. GUAZZELLI & O. POULIQUEN; «Unifying Suspension and Granular Rheology»; *Phys. Rev. Lett.* **107**, p. 188 301 (2011). 20, 106, 117, 118
- [86] C. CASSAR, M. NICOLAS & O. POULIQUEN; «Submarine granular flows down inclined planes»; *Physics of Fluids* **17**, p. 103 301 (2005).
- [87] Y. FORTERRE & O. POULIQUEN; «Flows of Dense Granular Media»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **40**, p. 1 – 24 (2008). 21

BIBLIOGRAPHIE

- [88] M. DEPKEN, J. B. LECHMAN, M. VAN HECKE, W. VAN SAARLOOS & G. S. GREST ; «Stresses in smooth flows of dense granular media» ; *Europhysics Letters (EPL)* **78**, p. 58 001 (2007). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/78/58001>.
- [89] V. RICHEFEU, M. S. EL YOUSOUFI & F. RADJAÏ ; «Shear strength properties of wet granular materials» ; *Phys. Rev. E* **73**, p. 051 304 (2006). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.73.051304>. 19, 21
- [90] T. GROGER, U. TUZUN & D. M. HEYES ; «Modelling and measuring of cohesion in wet granular materials» ; *Powder Technology* **133**, p. 203–215 (2003). 19
- [91] A. GANS, O. POULIQUEN & M. NICOLAS ; «Cohesion-controlled granular material» ; *Phys. Rev. E* **101**, p. 032 904 (2020). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.101.032904>.
- [92] B. ANDREOTTI, Y. FORTERRE & O. POULIQUEN ; *The Granular Solid : Plasticity* (Cambridge University Press) ; ISBN 9781107034792. 19, 20, 22, 116, 119
- [93] M. SCHEEL, R. SEEMANN, M. BRINKMANN, M. D. MICHIEL, A. SHEPPARD & S. HERMINGHAUS ; «Liquid distribution and cohesion in wet granular assemblies beyond the capillary bridge regime» ; *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, p. 494 236 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/49/494236>. 19, 22
- [94] E. JAMBON-PUILLET, C. JOSSERAND & S. PROTIÈRE ; «Wrinkles, folds, and plasticity in granular rafts» ; *Phys. Rev. Materials* **1**, p. 042 601 (2017). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.1.042601>. 19, 115
- [95] S. TAKAGI & Y. MATSUMOTO ; «Surfactant Effects on Bubble Motion and Bubbly Flows» ; *Annual Review of Fluid Mechanics* **43**, p. 615–636 (2011). 22
- [96] I. B. BAZHLEKOV, P. D. ANDERSON & H. E. MEIJER ; «Numerical investigation of the effect of insoluble surfactants on drop deformation and breakup in simple shear flow» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **298**, p. 369–394 (2006). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705012658>. 23
- [97] S. HARDY ; «The motion of bubbles in a vertical temperature gradient» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **69**, p. 157–162 (1979). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979779900900>. 23
- [98] K. D. BARTON & R. SHANKAR SUBRAMANIAN ; «The migration of liquid drops in a vertical temperature gradient» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **133**, p. 211–222 (1989). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979789902944>.

- [99] J. CHEN & K. J. STEBE; «Surfactant-induced retardation of the thermocapillary migration of a droplet»; *Journal of Fluid Mechanics* **340**, p. 35–59 (1997). 23
- [100] H. ZHAO, W.-B. ZHANG, J.-L. XU, W.-F. LI & H.-F. LIU; «Surfactant-laden drop jellyfish-breakup mode induced by the Marangoni effect»; *Experiments in Fluids* **58**, p. 13 (2017). ISSN 1432-1114. <https://doi.org/10.1007/s00348-016-2296-4>. 23, 24
- [101] H. A. STONE & L. G. LEAL; «The effects of surfactants on drop deformation and breakup»; *Journal of Fluid Mechanics* **220**, p. 161–186 (1990). 23
- [102] K. J. STEBE & B.-B. D.; «Marangoni effects of adsorption-desorption controlled surfactants on the leading end of an infinitely long bubble in a capillary»; *J. Fluid Mech.* **286**, p. 25–48 (1995). 24
- [103] S. MEHRABIAN, M. BUSSMANN & E. ACOSTA; «Breakup of high solid volume fraction oil–particle cluster in simple shear flow»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **483**, p. 25–35 (2015). ISSN 0927-7757. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715300662>. 27
- [104] P. SMITH & T. VAN DE VEN; «Shear-induced deformation and rupture of suspended solid/liquid clusters»; *Colloids and Surfaces* **15**, p. 191–210 (1985). ISSN 0166-6622. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016662285800718>. 27
- [105] Z. Y. LUO, X. L. SHANG & B. F. BAI; «Marangoni effect on the motion of a droplet covered with insoluble surfactant in a square microchannel»; *Physics of Fluids* **30**, p. 077 101 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5026874>; <https://doi.org/10.1063/1.5026874>. 24
- [106] H. FUJIOKA & J. B. GROTBORG; «The steady propagation of a surfactant-laden liquid plug in a two-dimensional channel»; *Physics of Fluids* **17**, p. 082 102 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1948907>; <https://doi.org/10.1063/1.1948907>. 25
- [107] S. L. WATERS & J. B. GROTBORG; «The propagation of a surfactant laden liquid plug in a capillary tube»; *Physics of Fluids* **14**, p. 471–480 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1416496>; <https://doi.org/10.1063/1.1416496>. 25
- [108] M. K. MULLIGAN & J. P. ROTHSTEIN; «The effect of confinement-induced shear on drop deformation and breakup in microfluidic extensional flows»; *Physics of Fluids* **23**, p. 022 004 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3548856>; <https://doi.org/10.1063/1.3548856>. 26, 28
- [109] M. K. MULLIGAN & J. P. ROTHSTEIN; «Deformation and Breakup of Micro- and Nanoparticle Stabilized Droplets in Microfluidic Extensional Flows»; *Langmuir* **27**,

BIBLIOGRAPHIE

- p. 9760–9768 (2011). <https://doi.org/10.1021/la201523r>; PMID : 21732665; <https://doi.org/10.1021/la201523r>. 28
- [110] J. JANG, Z. SUN & J. C. SANTAMARINA; «Capillary pressure across a pore throat in the presence of surfactants»; *Water Resources Research* **52**, p. 9586–9599 (2016). <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2015WR018499>; <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2015WR018499>. 25
- [111] T. M. TSAI & M. J. MIKSYS; «The effects of surfactant on the dynamics of bubble snap-off»; *Journal of Fluid Mechanics* **337**, p. 381–410 (1997). 26
- [112] J. R. GISSINGER, A. Z. ZINCHENKO & R. H. DAVIS; «Drops with insoluble surfactant squeezing through interparticle constrictions»; *Journal of Fluid Mechanics* **878**, p. 324–355 (2019). 26
- [113] Q. LIU, Z. SUN & J. C. SANTAMARINA; «Self-assembled nanoparticle-coated interfaces : Capillary pressure, shell formation and buckling»; *Journal of Colloid and Interface Science* **581**, p. 251–261 (2021). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979720309929>. 16, 28, 29
- [114] G. RONDEPIERRE; *Influence des tensioactifs sur le mouillage huile/solide dans l'eau*; Theses; Sorbonne Université (2020). 9, 32, 34
- [115] R. ATKIN, V. CRAIG, E. WANLESS & S. BIGGS; «The influence of chain length and electrolyte on the adsorption kinetics of cationic surfactants at the silica–aqueous solution interface»; *Journal of Colloid and Interface Science* **266**, p. 236–244 (2003). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703006313>.
- [116] P. WÄNGNERUD & G. OLOFSSON; «Adsorption isotherms for cationic surfactants on silica determined by in situ ellipsometry»; *Journal of Colloid and Interface Science* **153**, p. 392–398 (1992). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979792903300>.
- [117] G. RONDEPIERRE, F. DE SOETE, N. PASSADE-BOUPAT, F. LEQUEUX, L. TALINI, L. LIMAT & E. VERNEUIL; «Dramatic Slowing Down of Oil/Water/Silica Contact Line Dynamics Driven by Cationic Surfactant Adsorption on the Solid»; *Langmuir* **37**, p. 1662–1673 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02746>; PMID : 33502209; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02746>. 35, 38, 109
- [118] R. ATKIN, V. S. J. CRAIG & S. BIGGS; «Adsorption Kinetics and Structural Arrangements of Cationic Surfactants on Silica Surfaces»; *Langmuir* **16**, p. 9374–

- 9380 (2000). <https://doi.org/10.1021/la0001272>; <https://doi.org/10.1021/la0001272>.
- [119] S. B. VELEGOL, B. D. FLEMING, S. BIGGS, E. J. WANLESS & R. D. TILTON; «Counterion Effects on Hexadecyltrimethylammonium Surfactant Adsorption and Self-Assembly on Silica»; *Langmuir* **16**, p. 2548–2556 (2000). <https://doi.org/10.1021/la9910935>; <https://doi.org/10.1021/la9910935>.
- [120] R. DENOYEL; «Microcalorimetry and ellipsometry in surfactant adsorption studies»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **205**, p. 61–71 (2002). ISSN 0927-7757. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775701011499>.
- [121] L. MACAKOVA, E. BLOMBERG & P. M. CLAESSEN; «Effect of Adsorbed Layer Surface Roughness on the QCM-D Response : Focus on Trapped Water»; *Langmuir* **23**, p. 12 436–12 444 (2007). <https://doi.org/10.1021/la7014308>; pMID : 17944494; <https://doi.org/10.1021/la7014308>.
- [122] K. ESKILSSON & V. V. YAMINSKY; «Deposition of Monolayers by Retraction from Solution : Ellipsometric Study of Cetyltrimethylammonium Bromide Adsorption at Silica–Air and Silica–Water Interfaces»; *Langmuir* **14**, p. 2444–2450 (1998). <https://doi.org/10.1021/la971066j>; <https://doi.org/10.1021/la971066j>.
- [123] F. TIBERG & M. LANDGREN; «Characterization of thin nonionic surfactant films at the silica/water interface by means of ellipsometry»; *Langmuir* **9**, p. 927–932 (1993). <https://doi.org/10.1021/la00028a009>; <https://doi.org/10.1021/la00028a009>.
- [124] J. A. DE FEIJTER, J. BENJAMINS & F. A. VEER; «Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air–water interface»; *Biopolymers* **17**, p. 1759–1772 (1978). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bip.1978.360170711>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/bip.1978.360170711>.
- [125] E. BARTHEL, R. ROQUIGNY, L. SERREAU, R. DENOYEL, M. CLERC-IMPEROR & C. DRUMMOND; «Contact Interaction of Double-Chained Surfactant Layers on Silica : Bilayer Rupture and Capillary Bridge Formation»; *Langmuir* **29**, p. 14 473–14 481 (2013). <https://doi.org/10.1021/la403044x>; <https://doi.org/10.1021/la403044x>.
- [126] H.-J. BUTT, B. CAPPELLA & M. KAPPL; «Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications»; *Surface Science Reports* **59**, p. 1–152 (2005). ISSN 0167-5729. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572905000488>.

BIBLIOGRAPHIE

- [127] P. KEKICHEFF & C. CONTAL; «Cationic-Surfactant-Coated Mica Surfaces below the Critical Micellar Concentration : 1. Patchy Structures As Revealed by Peak Force Tapping AFM Mode»; *Langmuir* **35**, p. 3087–3107 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03781>; pMID : 30691263; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03781>.
- [128] J.-F. LIU, G. MIN & W. A. DUCKER; «AFM Study of Adsorption of Cationic Surfactants and Cationic Polyelectrolytes at the Silica–Water Interface»; *Langmuir* **17**, p. 4895–4903 (2001). <https://doi.org/10.1021/la0017936>; <https://doi.org/10.1021/la0017936>.
- [129] J.-M. CASES, J. MIELCZARSKI, E. MIELCZARSKA, L. J. MICHOT, F. VILLIÉRAS & F. THOMAS; «Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces»; *Comptes Rendus Geoscience* **334**, p. 675–688 (2002). ISSN 1631-0713. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631071302017984>.
- [130] B.-Y. ZHU, T. GU & X. ZHAO; «General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces. Part 2. Applications»; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85**, p. 3819–3824 (1989). <http://dx.doi.org/10.1039/F19898503819>.
- [131] O. THEODOLY, L. CASCÃO-PEREIRA, V. BERGERON & C. J. RADKE; «A Combined Streaming-Potential Optical Reflectometer for Studying Adsorption at the Water/Solid Surface»; *Langmuir* **21**, p. 10 127–10 139 (2005). <https://doi.org/10.1021/la050685m>; pMID : 16229536; <https://doi.org/10.1021/la050685m>.
- [132] B. PETKOVA, S. TCHOLAKOVA, M. CHENKOVA, K. GOLEMANOV, N. DENKOV, D. THORLEY & S. STOYANOV; «Foamability of aqueous solutions : Role of surfactant type and concentration»; *Advances in Colloid and Interface Science* **276**, p. 102 084 (2020). ISSN 0001-8686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868619303021>. 10, 11, 12, 36, 76, 77, 81
- [133] H. HUHNERFUSS; «Surface viscosity measurements—A revival of a nearly forgotten surface chemical method?»; *Journal of Colloid and Interface Science* **107**, p. 84–95 (1985). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979785901523>. 82
- [134] J. BERGFREUND, S. SIEGENTHALER, V. LUTZ-BUENO, P. BERTSCH & P. FISCHER; «Surfactant Adsorption to Different Fluid Interfaces»; *Langmuir* **37**, p. 6722–6727 (2021).
- [135] Y.-H. KIM, K. KOCZO & D. T. WASAN; «Dynamic Film and Interfacial Tensions in Emulsion and Foam Systems»; *Journal of Colloid and Interface Science* **187**, p. 29–44 (1997). 36

- [136] J. M. SOOS, K. KOCZO, E. ERDOS & D. T. WASAN; «An automatic apparatus for measuring interfacial and film tension under static and dynamic conditions»; *Review of Scientific Instruments* **65**, p. 3555–3562 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.1145203>; <https://doi.org/10.1063/1.1145203>.
- [137] J. VAN HUNSEL & P. JOOS; «Stress—Relaxation experiments at the oil/water interface»; *Colloids and Surfaces* **25**, p. 251–261 (1987). ISSN 0166-6622. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662287803062>.
- [138] P. JOOS & J. VAN HUNSEL; «Adsorption kinetics of micellar Brij 58 solutions»; *Colloids and Surfaces* **33**, p. 99–108 (1988). ISSN 0166-6622. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662288800520>.
- [139] S. R. DESHIKAN, D. BUSH, E. ESCHENAZI & K. D. PAPADOPOULOS; «SDS, Brij58 and CTAB at the dodecane-water interface»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **136**, p. 133–150 (1998). ISSN 0927-7757. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775797003233>. 11
- [140] L. E. LOW, S. P. SIVA, Y. K. HO, E. S. CHAN & B. T. TEY; «Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion»; *Advances in Colloid and Interface Science* **277**, p. 102–117 (2020). ISSN 0001-8686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868619304336>. 38
- [141] T. H. WHITESIDES & D. S. ROSS; «Experimental and Theoretical Analysis of the Limited Coalescence Process : Stepwise Limited Coalescence»; *Journal of Colloid and Interface Science* **169**, p. 48–59 (1995). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979785710053>. 38
- [142] W. C. B. B. ARDITTY, S., V. SCHMITT & F. LEAL-CALDERON; «Some General Features of Limited Coalescence in Solid-Stabilized Emulsions»; *The European physical journal. E, Soft matter* **11**, p. 273–81 (2003). 38
- [143] R. AVEYARD, B. P. BINKS & J. H. CLINT; «Emulsions stabilised solely by colloidal particles»; *Advances in Colloid and Interface Science* **100-102**, p. 503–546 (2003). ISSN 0001-8686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868602000696>. 14
- [144] Y. CHEVALIER & M.-A. BOLZINGER; «Emulsions stabilized with solid nanoparticles : Pickering emulsions»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **439**, p. 23–34 (2013). ISSN 0927-7757. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777571300157X>; nanoparticles@interfaces. 13, 38, 42

BIBLIOGRAPHIE

- [145] W. B. RUSSEL, D. A. SAVILLE & W. R. SCHOWALTER; *Colloidal Dispersions*; Cambridge Monographs on Mechanics (Cambridge University Press) (1989).
- [146] B. DERJAGUIN & L. LANDAU; «Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes»; *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **14**, p. 633–662 (1941). 13
- [147] E. J. W. VERWEY; *Theory of the stability of lyophobic colloids; the interaction of sol particles having an electric double layer, by E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, with the collaboration of K. van Nes.* (Elsevier Pub. Co., New York) (1948). 13
- [148] J. FRELICHOWSKA, M.-A. BOLZINGER & Y. CHEVALIER; «Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions»; *Journal of colloid and interface science* **351**, p. 348–356 (2010). 39, 41
- [149] D. E. TAMBE & M. M. SHARMA; «The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability»; *Advances in Colloid and Interface Science* **52**, p. 1–63 (1994). ISSN 0001-8686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001868694800391>.
- [150] C. P. WHITBY, D. FORNASIERO & J. RALSTON; «Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions»; *Journal of Colloid and Interface Science* **329**, p. 173–181 (2009). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708012186>. 42
- [151] H. KATEPALLI; *Formation and stability of emulsions : effect of surfactant-particle interactions and particle shape*; Theses; University of Rhode Island (2014). 42
- [152] V. N. PAUNOV; «Novel Method for Determining the Three-Phase Contact Angle of Colloid Particles Adsorbed at Air–Water and Oil–Water Interfaces»; *Langmuir* **19**, p. 7970–7976 (2003). <https://doi.org/10.1021/la0347509>; <https://doi.org/10.1021/la0347509>. 42, 43, 44, 45
- [153] L. ARNAUDOV, O. CAYRE, M. STUART, S. STOYANOV & V. PAUNOV; «Measuring the three-phase contact angle of nanoparticles at fluid interfaces»; *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010). 42
- [154] B. P. BINKS & S. O. LUMSDON; «Effects of oil type and aqueous phase composition on oil–water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity»; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, p. 2959–2967 (2000). <http://dx.doi.org/10.1039/B002582H>. 42

- [155] B. P. BINKS & J. H. CLINT; «Solid Wettability from Surface Energy Components : Relevance to Pickering Emulsions»; *Langmuir* **18**, p. 1270–1273 (2002). <https://doi.org/10.1021/la011420k>; <https://doi.org/10.1021/la011420k>. 42
- [156] J. YAO & O. JOHN; «Geometrically-mediated snap-off of water-in-oil emulsion droplets in microfluidic flow focusing devices»; *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences* **1**, p. 42–46 (2018).
- [157] J. GUERRERO, Y.-W. CHANG, A. A. FRAGKOPOULOS & A. FERNANDEZ-NIEVES; «Capillary-Based Microfluidics—Coflow, Flow-Focusing, Electro-Coflow, Drops, Jets, and Instabilities»; *Small* **16**, p. 1904–1944 (2020). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201904344>; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml.201904344>. 45
- [158] E. CASTRO-HERNÁNDEZ, V. GUNDABALA, A. FERNANDEZ-NIEVES & J. GORDILLO; «Scaling the drop size in coflow experiments»; *New Journal of Physics* **11** (2009).
- [159] *On the instability of jets*; tome 10 (1878). 45
- [160] N. C. CHRISTOV, K. D. DANOV, P. A. KRALCHEVSKY, K. P. ANANTHAPADMANABHAN & A. LIPS; «Maximum Bubble Pressure Method : Universal Surface Age and Transport Mechanisms in Surfactant Solutions»; *Langmuir* **22**, p. 7528–7542 (2006). <https://doi.org/10.1021/la061239h>; pMID : 16922530; <https://doi.org/10.1021/la061239h>. 79
- [161] V. G. LEVICH; «Physicochemical hydrodynamics»; p. 689–700 (1962)<https://ci.nii.ac.jp/naid/10002936628/en/>. 79
- [162] D.-H. JEONG, A. KVASNICKOVA, J.-B. BOUTIN, D. CÉBRON & A. SAURET; «Deposition of a particle-laden film on the inner wall of a tube»; *Physical Review Fluids* **5** (2020). ISSN 2469-990X. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.114004>.
- [163] S. ECKE, R. RAITERI, E. BONACCURSO, C. REINER, H.-J. DEISEROTH & H.-J. BUTT; «Measuring normal and friction forces acting on individual fine particles»; *Review of Scientific Instruments* **72**, p. 4164–4170 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1406934>; <https://doi.org/10.1063/1.1406934>.
- [164] E. TARAN, B. C. DONOSE, I. U. VAKARELSKI & K. HIGASHITANI; «pH dependence of friction forces between silica surfaces in solutions»; *Journal of Colloid and Interface Science* **297**, p. 199–203 (2006). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705010751>. 119

BIBLIOGRAPHIE

- [165] R. FUCHS, T. WEINHART, J. MEYER, T. STAEDLER, X. JIANG & S. LUDING; «Rolling, sliding and torsion of micron-sized silica particles - Experimental, numerical and theoretical analysis»; *Granular Matter* **16** (2014).
- [166] Y.-F. LEE, Y. LUO, S. C. BROWN & N. J. WAGNER; «Experimental test of a frictional contact model for shear thickening in concentrated colloidal suspensions»; *Journal of Rheology* **64**, p. 267–282 (2020). <https://doi.org/10.1122/1.5129798>; <https://doi.org/10.1122/1.5129798>. 104, 105
- [167] Y.-F. LEE, Y. LUO, T. BAI, C. VELEZ, S. C. BROWN & N. J. WAGNER; «Microstructure and rheology of shear-thickening colloidal suspensions with varying inter-particle friction : Comparison of experiment with theory and simulation models»; *Physics of Fluids* **33**, p. 033316 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0043525>; <https://doi.org/10.1063/5.0043525>.
- [168] S. G. VILT, N. MARTIN, C. MCCABE & G. KANE JENNINGS; «Frictional performance of silica microspheres»; *Tribology International* **44**, p. 180–186 (2011). ISSN 0301-679X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X10002677>. 104, 105
- [169] T. D. BLAKE & J. M. HAYNES; «Contact angle hysteresis»; *Journal of Colloid Interface Sci.* **30**, p. 421 (1969).
- [170] R. L. HOFFMAN; «A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid—gas systems»; *Journal of Colloid and Interface Science* **50**, p. 228–241 (1975). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979775902258>. 87
- [171] P.-G. DE GENNES, F. BROCHARD-WYART & Q. DAVID; *Dynamique de la ligne triple* (Springer). 87
- [172] R. G. COX; «The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 2. Surfactants»; *Journal of Fluid Mechanics* **168**, p. 195–220 (1986). 88
- [173] P. PETROV & I. PETROV; «A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics»; *Langmuir* **8**, p. 1762–1767 (1992). <https://doi.org/10.1021/la00043a013>; <https://doi.org/10.1021/la00043a013>. 88
- [174] R. FETZER, M. RAMIASA & J. RALSTON; «Dynamics of Liquid–Liquid Displacement»; *Langmuir* **25**, p. 8069–8074 (2009). <https://doi.org/10.1021/la900584s>; pMID : 19496572; <https://doi.org/10.1021/la900584s>.
- [175] T. D. BLAKE & K. J. RUSCHAK; «A maximum speed of wetting»; *Nature* **282**, p. 489–491 (1979).

- [176] T. PODGORSKI, J.-M. FLESSELLES & L. LIMAT; «Corners, Cusps, and Pearls in Running Drops»; *Phys. Rev. Lett.* **87**, p. 036 102 (2001). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.036102>. 147
- [177] J. H. SNOEIJER, E. RIO, N. LE GRAND & L. LIMAT; «Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops»; *Physics of Fluids* **17**, p. 072 101 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1946607>; <https://doi.org/10.1063/1.1946607>.
- [178] J. H. SNOEIJER, N. LE GRAND-PITEIRA, L. LIMAT, H. A. STONE & J. EGGERS; «Cornered drops and rivulets»; *Physics of Fluids* **19**, p. 042 104 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2722767>; <https://doi.org/10.1063/1.2722767>. 147

RÉSUMÉ

L'écoulement de gouttes d'huile dans l'eau à travers la contraction d'un canal présente un intérêt pour de nombreuses applications telles que l'extraction de pétrole ou la microfluidique. Dans la littérature, la condition de bouchage d'un pore soumis à un gradient de pression a été largement étudiée pour les gouttes et les bulles. La relation entre le débit et la pression fait intervenir la différence des pressions de Laplace à l'avant et à l'arrière de la goutte : elle dépend donc des tensions interfaciales à l'avant et à l'arrière. La présence d'espèces adsorbées à la surface abaissant la tension interfaciale, comme des tensioactifs ou des particules colloïdales, modifie donc non seulement le seuil de bouchage mais également la valeur du débit au-dessus de ce seuil. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'écoulement, sous gradient de pression imposé, de gouttes dont la surface est initialement saturée de tensioactifs (au-dessus de la CMC) ou de particules à travers la contraction d'un capillaire cylindrique. Nous montrons comment la mesure du débit par analyse d'images permet d'accéder sous certaines hypothèses à une mesure des tensions interfaciales. Dans le cas des tensioactifs, nous mesurons ainsi une augmentation de la tension interfaciale à l'avant qui résulte d'une compétition entre l'effet de l'accroissement de surface et celui d'un transport par effet Marangoni. Dans le cas des gouttes couvertes de particules, nous montrons que la vitesse de la goutte et le rayon des particules adsorbées à sa surface contrôlent le régime d'écoulement. A faible vitesse, le mouillage de l'huile sur la paroi du canal est observé à l'avant de la goutte ; aux vitesses plus élevées, le régime dépend de la taille des particules comparée à l'épaisseur du film de lubrification, suivant les cas, un frottement des particules sur la paroi du canal, ou un régime de lubrification visqueuse sont observés. Ces régimes sont responsables d'une accumulation plus ou moins importante des particules à l'arrière de la goutte, y diminuant la tension interfaciale et donnant lieu à différents mécanismes de déstabilisation de l'interface. Pour les deux systèmes, nous montrons que la présence d'espèces adsorbées affecte peu la condition de bouchage. En revanche, nous mesurons une augmentation du temps de passage des gouttes couvertes de tensioactifs ou de particules résultant du couplage entre l'écoulement de la goutte et les dynamiques interfaciales.

MOTS CLÉS

Contraction, émulsions de Pickering, tensioactifs, écoulement de lubrification, mouillage, dynamiques interfaciales

ABSTRACT

The flow of oil drops in water through a constricted channel is of interest for many applications such as oil extraction or microfluidics. In the literature, the condition of pore clogging under a pressure gradient has been extensively studied for drops and bubbles. The relation between flowrate and pressure involves the difference in Laplace pressures at the front and back of the drop, and thus the interfacial tensions at the front and the back. The presence of species adsorbed on the surface lowering the interfacial tension, such as surfactants or colloidal particles, therefore modifies not only the clogging threshold but also the value of the flowrate above this threshold. The objective of this thesis is to study the flow, under an imposed pressure gradient, of drops whose surface is initially saturated with surfactants (above the CMC) or with particles, through cylindrical constricted capillaries. We show how measurements of flowrate by image analysis can provide measurements of the interfacial tensions. In the case of surfactant-laden drops, we measure an increase in the interfacial tension at the front which results from a competition between the surface expansion effects and the transport by a Marangoni effect. In the case of particle-laden drops, we show that both the velocity of the drop and the radius of the particles adsorbed on its surface control the flow regime. At low velocities, the wetting of oil on the capillary walls is observed at the front of the drop ; at larger velocities, the flow depends on the particle size compared to the thickness of the lubricating film, according to this criterion either the occurrence of friction of the particles on the channel walls or a viscous lubrication regime are observed. These regimes are responsible for a greater or lesser accumulation of particles at the back of the drop, decreasing the back interfacial tension and giving rise to various mechanisms of interface destabilization. For both systems, we show that the presence of adsorbed species has little effect on the clogging condition. Nevertheless, we measure an increase in the passage time of the drops covered with surfactants or particles, which results from the coupling of interfacial dynamics and flow through the contraction.

KEYWORDS

Contraction, Pickering emulsions, surfactants, lubricating flow, wetting, interfacial dynamics