

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des fluides

Présentée et soutenue par :

M. ANTOINE REMY PIEDFERT

le vendredi 26 janvier 2018

Titre :

Modélisation et simulations numériques de la dynamique des interfaces complexes

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (I.M.F.T.)

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. FREDERIC RISSO

M. BENJAMIN LALANNE

Rapporteurs :

M. BENOIT SCHEID, UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

M. PETER SPELT, UNIVERSITE LYON 1

Membre(s) du jury :

Mme MICHELE ADLER, CNRS PARIS, Président

M. BENJAMIN LALANNE, INP TOULOUSE, Membre

M. FREDERIC RISSO, CNRS TOULOUSE, Membre

M. JIRI VEJRAZKA, CZECH ACADEMY OF SCIENCE, Membre

Résumé

En génie des procédés, les ingénieurs sont souvent en présence d'écoulements turbulents dans lesquels des gouttes subissent des déformations et parfois se rompent en une multitude de plus petites gouttes. Il existe aujourd'hui des modèles prédictifs pour prévoir ce phénomène, afin de maîtriser la taille des gouttes dans le procédé. Cependant, il existe aussi des molécules, dites tensioactives, capables de se positionner sur l'interface entre la goutte et le fluide et qui peuvent modifier grandement la probabilité de rupture. Les modèles physiques actuels nécessitent d'être améliorés afin de prendre en compte leurs effets. Dans cette thèse, on s'intéresse à l'influence de ces molécules sur la dynamique des interfaces via deux phénomènes d'origines thermodynamique et rhéologique, respectivement l'effet Marangoni et les viscosités de surface. Pour cela, on étudie la dynamique des oscillations de formes des gouttes en présence de ces molécules.

Abstract

Chemical process engineers often need to manage turbulent flows in which drops can undergo severe deformations, and sometimes break up into a multitude of smaller drops. Predictive models have been developped in order to control the size distribution of droplets in chemical processes. However, surfactant molecules can to the interface between a droplet and the surrounding fluid and drastically change the phenomenology of drops break up. Their effect is not yet properly considered in existing models. In this PhD, we study the influence of such molecules on the interface dynamics through two phenomena of thermodynamical and rheological origins, repectively the Marangoni effect and surface viscosities. To do so, we study the dynamics of shape oscillations in the presence of surfactants.

Remerciements

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Frédéric et Benjamin, pour leur implication et leur soutien sans faille dans ce projet. Je remercie aussi Olivier pour sa participation énergique aux discussions et réflexions.
Un grand merci aussi aux doctorants et post-doc que j'ai pu croiser pendant les trois ans passés au LGC et qui ont contribué à égayer la vie au deuxième étage. Une pensée donc pour Marina, Élise, Pierre, Laura, Audrey et Pedro.
Je pense aussi à mes parents, qui m'ont toujours soutenu pendant mes études, dont l'obtention du titre de docteur marque l'aboutissement.

Table des matières

Introduction **1**

1 Dynamique et rhéologie des interfaces **5**

1.1 Dynamique des interfaces contaminées 7
1.1.1 Approche thermodynamique des interfaces 7
1.1.1.1 Modèles d'interface et tension de surface 8
1.1.1.2 Molécules Tensioactives 10
1.1.2 Dynamique des interfaces viscoélastiques 15
1.1.2.1 Modèles linéaires élastiques 16
1.1.2.2 Interface newtonienne : modèle de Boussinesq-Scriven 18
1.2 Oscillation de forme de particules fluides 23
1.2.1 Décomposition en harmoniques sphériques 24
1.2.2 Oscillations harmoniques d'une goutte 26
1.2.3 Solution potentielle 28
1.2.4 Oscillations linéaires de gouttes à interface contaminée et visqueuse 29
1.2.4.1 Résolution analytique des oscillations à faible amplitude 29
1.2.4.2 Oscillations forcées 32
1.2.5 Lien entre oscillations et rupture 34
1.2.6 Conclusion 34

2 Formulations physique et numérique **37**
2.1 Formulation physique 37
2.1.1 Équations résolues dans les phases continues 37
2.1.2 Conditions de raccordement à l'interface 38
2.2 Méthode numérique du code DIVA 41
2.2.1 État de l'art de la modélisation numériques des interfaces en présence de tensioactifs 42
2.2.2 La méthode de projection 43
2.2.3 La méthode *Level Set* 44

2.2.4 Schémas de discrétisation pour la résolution d'équations hyperboliques . . . 46
2.2.5 Gestion des sauts par la méthode *Ghost Fluid* . . . 47
2.2.5.1 Concept de *Ghost Fluid* . . . 47
2.2.5.2 Différenciation de la pression pour la résolution de l'équation de Poisson . . . 48
2.2.5.3 Différenciation du terme visqueux . . . 49
2.2.6 Résolution de l'équation de transport de Γ . . . 52
2.3 Validations numériques à partir de cas élémentaires . . . 53
2.3.1 Transport d'un profil non uniforme de tensioactifs sur une interface en rotation et expansion . . . 53
2.3.1.1 Interface en rotation seule . . . 55
2.3.1.2 Interface en expansion . . . 60
2.3.2 Translation d'une goutte en présence d'un gradient de tension de surface uniforme. . . . 61
2.3.3 Conclusion . . . 63

3 Influence de l'effet Marangoni sur la dynamique des gouttes 65
3.1 Ascension sans oscillations . . . 67
3.1.1 Détails des simulations . . . 68
3.1.1.1 Maillage pour les simulations d'une goutte en ascension . . . 68
3.1.1.2 Post-traitement . . . 69
3.1.2 Évolution des profils de concentration . . . 70
3.1.3 Effet Marangoni sur la vitesse d'ascension et la dissipation visqueuse . . . 73
3.2 Oscillations sans ascension . . . 77
3.2.1 Suivi de la forme de l'interface . . . 78
3.2.2 Influence de E_s sur ω_2 et β_2 . . . 79
3.2.3 Profils de concentration surfacique . . . 80
3.2.4 Dissipation visqueuse dans les phases continues . . . 82
3.2.5 Lien entre amortissement et effet Marangoni . . . 83
3.3 Couplage de l'ascension et des oscillations de forme . . . 85
3.3.1 Post-traitement de la forme : Calcul de ω_2 et β_2 pour une goutte en ascension . . . 85
3.3.2 Influence des oscillations sur la vitesse d'ascension : effet de masse ajoutée . . . 86
3.3.3 Effet de l'ascension sur les oscillations . . . 3.3.3.1 86
Cas de référence : goutte oscillante en ascension sans tensioactifs . . . 86
3.3.3.2 Évolution des profils de concentration . . . 87

3.3.3.3 Effets des tensioactifs sur le couplage ascension / oscillation . . . 88
3.3.4 Conclusion . . . 90

4 Simulation numérique d'une goutte en présence de viscosité interfaciale 93
4.1 Étude analytique du saut de contraintes à l'interface . . . 93
4.1.1 Outils de calcul tensoriel pour la rhéologie . . . 93
4.1.1.1 Contraction simple ou produit scalaire . . . 93
4.1.1.2 Produit vectoriel . . . 94
4.1.1.3 La double contraction . . . 94
4.1.2 Développement du saut de contraintes . . . 94
4.1.2.1 Simplifications générales . . . 95
4.1.2.2 Simplification pour une interface axisymétrique 96
4.1.2.3 Linéarisation autour de la forme sphérique . . . 98
4.2 Simulations numériques d'interfaces visqueuses . . . 99
4.2.1 Présentation des méthodes numériques . . . 99
4.2.1.1 Première Méthode : Maillage de l'interface . . . 100
4.2.1.2 Seconde Méthode : Extension de v_s et v_n . . . 101
4.2.1.3 Adaptation du pas de temps . . . 102
4.2.2 Validation géométrique . . . 103
4.2.3 Validation physique . . . 107
4.2.3.1 Méthode du maillage à l'interface . . . 107
4.2.3.2 Méthode de l'extension . . . 111
4.2.3.3 Confrontation des deux méthodes . . . 115
4.2.4 Conclusion . . . 119

5 Confrontation de la théorie linéaire à des résultats expérimentaux concernant un goutte de pétrole. 121
5.1 Extrapolation des paramètres rhéologiques à partir des mesures effectuées à basse fréquence . . . 123
5.2 Recherche des paramètres par isocontours . . . 125
5.2.1 Goutte jeune . . . 125
5.2.2 Goutte vieillie artificiellement . . . 129
5.3 Conclusion . . . 130

Conclusion générale 131

Introduction

En génie des procédés, on rencontre souvent des écoulements à phase dispersée dans lesquels des gouttes liquides ou des bulles gazeuses sont dispersées au sein d'une phase liquide. Dans des écoulements turbulents, les gouttes et les bulles sont soumises à des contraintes importantes qui peuvent les déformer, les faire se rencontrer, et aboutir à des phénomènes de rupture ou de coalescence qui peuvent changer la répartition en taille de la population de gouttes ou de bulles, ces phénomènes de rupture ou/et de coalescence pouvant être cherchés ou subis. On trouve aussi ou on ajoute parfois des molécules dites tensioactives dissoutes dans les fluides. Ces molécules ont la capacité de s'adsorber à l'interface entre les phases fluides et d'en modifier les propriétés, en particulier la tension interfaciale, ainsi que leur réponse à une déformation.

On trouve ces systèmes complexes dans divers domaines industriels. Il est fréquent de chercher à maîtriser la répartition en taille de la population de gouttes ou de bulles. Les homogénéisateurs à haute pression permettent par exemple de diminuer la taille moyenne des gouttes composant l'émulsion, et de rendre le système plus homogène et surtout plus stable. Cet outil est utilisé dans l'industrie alimentaire car certains produits consommés quotidiennement, comme le lait ou la mayonnaise, sont des émulsions qui doivent rester stables, sous peine de voir une séparation des phases qui rend le produit inconsommable. Les émulsions ont aussi un intérêt sanitaire. En effet, certains médicaments sont administrés par voie parentérale sous forme d'émulsions, et les tensioactifs pulmonaires jouent un rôle crucial dans le procédé respiratoire. Enfin, les émulsions sont naturellement présentes dans l'industrie pétrochimique, sous la forme de mélange eau-brut de pétrole, où les enjeux consistent à étudier leur transport ou bien assurer une séparation efficace des différentes phases.

Afin de prévoir la rupture des gouttes dans un écoulement turbulent, des modèles prédictifs ont été développés. Une approche par un bilan statique des forces s'appliquant à la goutte a été proposée par Hinze (1955) [28]. Elle compare les forces hydrodynamiques tendant à déformer la goutte, provenant des contraintes visqueuses, inertielles ou turbulentes de l'écoulement, à la force de tension de surface s'opposant à la déformation. Ce type de modèle définit ensuite

un diamètre critique pour la goutte au-delà duquel elle rompt. Cependant, dans ce type d'écoulements complexes, le phénomène de rupture dépend fortement de la dynamique de l'interface, c'est-à-dire de la réponse instantanée de la goutte ou la bulle à une fluctuation de l'écoulement dans son voisinage. La dynamique de l'interface est difficile à prévoir d'autant qu'elle peut varier selon les propriétés de l'écoulement ou être affectée par la présence de molécules tensioactives. La théorie de Hinze, qui ne prend pas en compte la réponse de la goutte, n'est donc pas adaptée pour modéliser les phénomènes de rupture. D'autres approches plus empiriques ont été développées, en modélisant la fréquence de rupture des gouttes en fonction des propriétés physico-chimiques du système ainsi que de statistiques de l'écoulement, mais peu de modèles de fragmentation tiennent compte de la réponse dynamique de l'interface. Or, lorsque la goutte est déformée par les contraintes causées par un écoulement, elle va naturellement se mettre à subir des oscillations de forme caractérisées par une échelle de temps qui lui est propre. Le temps de relaxation de la goutte doit donc être comparé aux échelles de temps de l'écoulement. Sur cette base, un modèle prédictif de rupture de goutte faisant intervenir les temps caractéristiques de la dynamique des interfaces a alors été développé par O'Rourke (1897) [50]. Il se base sur une modélisation de la goutte comme un oscillateur harmonique forcé caractérisé par une pulsation et un coefficient d'amortissement. Il fait intervenir à la fois un terme de forçage représentant les contraintes causées par l'écoulement externe et le temps de réponse de la goutte. Ce modèle est en bon accord avec les observations expérimentales de rupture de gouttes d'heptane dans un écoulement turbulent inhomogène de Galinat et al. (2007) [21].

L'étude des oscillations de forme des gouttes est donc un problème très intéressant pour tenter de comprendre le comportement des gouttes dans des écoulements complexes. Des théories existent pour prévoir la pulsation et le coefficient d'amortissement pour des oscillations de faible amplitude de gouttes propres ou contaminées, notamment par Lamb (1932), Lu & Apfel (1991), Miller & Scriven (1968) et Prosperetti (1980) [37, 43, 46, 54]. Elles ont été confrontées aux expériences sur des gouttes d'heptane dans de l'eau d'Abi Chebel (2012) [2], où il a été observé que la pulsation et le coefficient d'amortissement des oscillations étaient très différents des prédictions théoriques pour une goutte propre. Dans ce cas, deux mécanismes viennent modifier la dynamique de l'interface : le mouvement d'ascension et la présence de tensioactifs adsorbés à l'interface. Dans sa thèse, Lalanne (2012) [33] a étudié numériquement le couplage entre le mouvement d'ascension et l'amortissement des oscillations de forme pour des gouttes propres. Néanmoins, l'effet de l'ascension ne suffit pas à expliquer l'écart observé avec les prédictions théoriques. Il est donc primordial de s'intéresser à l'effet des tensioactifs sur la dynamique d'oscillation des gouttes, qu'ils soient présents en quantité résiduelle (simple contamination) ou à grande concentration. L'objectif

de cette thèse est donc d'étudier leur influence sur les oscillations de forme de gouttes, en utilisant la simulation numérique comme outil d'investigation. À ce jour, il n'existe pas d'étude numérique des oscillations de forme de gouttes en présence de tensioactifs.

Dans cette thèse, on s'intéresse principalement aux deux échelles de temps caractérisant la dynamique de l'interface et, plus spécifiquement, on étudie comment les molécules tensioactives peuvent l'influencer par deux processus distincts. Le premier, d'origine thermodynamique, provient de la diminution de la tension de surface causée par la présence des tensioactifs. La non-uniformité de la tension de surface génère un écoulement qui prend le nom d'effet Marangoni. Le second, d'origine rhéologique, est lié aux interactions entre les molécules tensioactives lors de la déformation de l'interface. Celles-ci peuvent générer des viscosités de surface et, lorsqu'elles sont adsorbées à l'interface en grande quantité, aboutir à la création de réseaux dont le comportement est fortement visqueux et élastique.

Dans le premier chapitre, nous discuterons des modèles théoriques permettant de décrire les phénomènes thermodynamiques et rhéologiques qui régissent la dynamique de l'interface. Nous verrons comment modéliser une interface entre deux fluides et détaillerons l'origine de la tension de surface. Nous verrons comment l'influence des molécules tensioactives peut être prise en compte dans un code de calcul de dynamique des fluides. Ensuite, nous ferons un état de l'art sur les résultats existants concernant le problème des oscillations de forme des gouttes. Le principal modèle théorique prenant en compte les tensioactifs y sera détaillé. Ce chapitre bibliographique pose les fondations de l'étude numérique qui suivra.
Dans le second chapitre, la méthode numérique utilisée pour effectuer nos simulations diphasiques est détaillée. Le code *DIVA* développé conjointement entre l'IMFT et le LGC emploie une méthode *Level-Set* couplée à une méthode *Ghost Fluid* permettant de modéliser l'interface entre deux fluides et les sauts de contraintes que celle-ci génère. Le code ne prenant pas en compte les effets des tensioactifs avant cette thèse, on détaillera la méthode par laquelle nous les avons introduis. Ces effets seront modélisés par des sauts de contraintes tangentielle et normale dont les expressions diffèrent suivant le modèle théorique employé. La méthode numérique complète est ensuite validée à l'aide de cas tests.
Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats des simulations de trois cas distincts. Seule l'élasticité de Gibbs, sans viscosité de surface, est modélisée. Le chapitre porte donc sur l'influence de l'effet Marangoni sur la dynamique interfaciale. D'abord, nous verrons comment la présence de tensioactifs influence le mouvement d'ascension d'une goutte causé par la gravité. Ensuite, nous chercherons à comprendre comment ils modifient l'écoulement dans les couches limites lors d'oscillations libres d'amplitudes modérées en l'absence de gravité. Enfin,

nous aborderons le cas d'une goutte subissant simultanément un mouvement d'ascension et des oscillations de forme. Nous étudierons alors le couplage entre les tensioactifs, le mouvement d'ascension et les oscillations de forme.
Dans le chapitre 4, nous chercherons à modéliser numériquement des effets de viscosités de surface induits par la présence de tensioactifs adsorbés. Pour cela, deux méthodes seront développées pour calculer les dérivées tangentielles de la vitesse le long de l'interface. Ces termes sont difficiles à calculer dans le cadre d'une méthode numérique utilisant un maillage fixe qui n'épouse pas la forme de l'interface mais nécessaires à la modélisation des effets des viscosités de surface. Ces méthodes seront comparées en se basant sur leur performance à calculer ces termes. Dans la suite de ce chapitre, des résultats de simulations d'oscillations de forme pour des gouttes à interface visqueuse seront présentés.
Enfin, dans le chapitre 5, nous confronterons la théorie linéaires de Lu & Apfel (1991) [43] aux résultats expérimentaux d'oscillations de forme obtenus avec des gouttes de pétrole. Nous essaierons de voir s'il est possible de décrire ces gouttes de composition complexe à l'aide de la théorie présentée dans le chapitre 1 par un modèle considérant seulement une élasticité due au gradient de tension de surface, dite élasticité de Gibbs, et des viscosités de surface.

Chapitre 1

Dynamique et rhéologie des interfaces

Nous désignons par dynamique des interfaces la description des mouvements de l'interface entre deux fluides. L'interface n'est pas un objet matériel en soi. Sa description couple en fait la mécanique des deux fluides qui se trouvent de part et d'autre de l'interface avec la mécanique de l'interface elle-même.

La description de l'interface requiert la connaissance la relation mécanique constitutive du milieu bidimensionnel qui la constitue. La rhéologie interfaciale est la discipline qui étudie cette relation entre les tensions au sein de l'interface et les déformations de celle-ci. Dans le cas le plus simple d'une interface entre deux fluides non miscibles purs, cette relation se réduit à une tension interfaciale constante. Lorsque des molécules tensioactives s'adsorbent à l'interface, cette relation devient plus complexe et prend la forme d'une relation entre des tenseurs d'ordre deux inscrits dans une géométrie bidimensionnelle non euclidienne. La nature de cette loi constitutive dépend des propriétés physico-chimiques des molécules impliquées.

La dynamique des interfaces fait donc appel à des disciplines aussi variées que complexes : mécanique des fluides, physico-chimie, thermodynamique et mécanique des milieux continus en géométries non euclidiennes. Le but de cette première partie est de présenter l'état de l'art de ce domaine complexe. En introduction, nous commencerons par parler des domaines d'application de la rhéologie interfaciale. Ceux-ci sont très variés et présentent un intérêt considérable pour de nombreux procédés industriels. Ensuite, nous reviendrons brièvement sur l'évolution de cette discipline depuis les premières études jusqu'à celles qui ont permis de construire une base théorique solide.

Les applications de la rhéologie interfaciale sont nombreuses. Elle concerne tout procédé physique mettant en contact deux fluides non miscibles, comme l'étude de la forme d'une goutte de pluie lors de sa chute, de l'étude des bulles de champagne, ou encore celle du transport de globules rouges dans

le sang. Elle est cependant surtout importante quand des molécules tensioactives viennent perturber la dynamique des interfaces. Dans l'industrie, on trouve ces phénomènes notamment en transport et séparation du pétrole, où sont présents des écoulements instationnaires et turbulents en présence de multiples phases et de tensioactifs. Certains procédés emploient aussi des émulsions, c'est-à-dire des dispersions de nombreuses petites particules de fluide au sein d'un autre liquide. Les émulsions sont notamment très présentes dans l'agro-alimentaire (mayonnaise, sodas, cafés...). sont des émulsions. Il est donc de l'intérêt des industriels de pouvoir maîtriser la stabilité de ces dernières, par exemple à l'aide de l'homogénéisation à haute pression, au risque de voir leur mayonnaise retomber. Dans le domaine de la santé, la rhéologie interfaciale est particulièrement impliquée dans les procédés d'encapsulation de médicaments, ou plus directement dans la compréhension des effets des tensioactifs pulmonaires, qui jouent un rôle crucial pour la respiration, ou encore la compréhension du transport du mucus dans les bronches.

L'étude de cette science remonte au XIXème siècle. Les premiers travaux sur les forces de surface sont dus à d'éminents scientifiques de l'époque : Laplace, Gauss, Young... À cette période, il a été proposé de modéliser l'interface était une surface à deux dimensions, au travers de laquelle les propriétés physiques telles que la densité étaient discontinues. Il était alors nécessaire de décrire les phénomènes physiques responsables des sauts de contraintes d'un fluide à l'autre. Un peu plus tard, les interfaces furent reconnues comme étant des zones de transitions continues d'épaisseur non nulles bien que très faible, notamment par les travaux de Poisson (1831) [53] et Gibbs (1948) [22]. Plus tard cette théorie sera davantage élaborée par Rayleigh (1892) [56] et par Van der Waals (1894) [78]. Bien que ce modèle semblât plus proche de la réalité, le modèle de l'interface infiniment fine fut préservé car donnant des résultats satisfaisants.
C'est finalement Marangoni qui donne son nom à l'effet d'un gradient de tension de surface, observé avant lui en 1855 par Thomson, capable de générer de la convection au sein des fluides en contact avec l'interface. En 1869, Plateau [52] observe la résistance d'une interface fluide à la traversée d'une aiguille magnétique. Cette résistance est plus importante que celle prédite en ne tenant compte que de la résistance des fluides, ce qui le pousse à faire l'hypothèse de l'existence d'une viscosité de surface. En 1871, il fera le lien entre cette viscosité de surface et la méta-stabilité des émulsions.
Au début du XXème siècle, Hadamard & Rybczynski (1911) [24, 60] généralisent la théorie de Stokes, valable pour des particules solides et datant de 1851, à des particules fluides. Cependant, des observations expérimentales de Lebedev et Silvey (1916) [38, 66] montrent que, pour un rayon suffisamment faible, les particules fluides n'atteignent pas la vitesse d'ascension finale attendue, mais celle d'une particule solide. Boussinesq (1913) [7] utilise la formulation de la

viscosité de surface de Plateau pour expliquer ces observations. Il en déduit une expression analytique de la vitesse d'ascension des particules fluides qui, sous l'effet de la viscosité, se durcissaient lorsque leur rayon diminuait. Cette théorie a été admise pendant plus d'un demi-siècle, jusqu'en 1962, où Levich [40] émet l'hypothèse que c'est en réalité l'effet Marangoni qui explique les observations de Lebedev et Silvey [38, 66] et non la viscosité de surface.
Avant le travail de Scriven (1960) [64], les théories ne permettaient pas aux expérimentateurs d'obtenir des mesures fiables et reproductibles des propriétés des interfaces. C'est encore aujourd'hui le modèle le plus solide pour prévoir la dynamique d'interfaces visqueuses newtoniennes contaminées par des tensioactifs, et celui sur lequel se basent toutes les théories utilisées dans cette thèse. En parallèle de l'approche de Scriven, d'autres modèles d'interface ont été développés pour modéliser leurs comportements non newtoniens et/ou élastiques. Par exemple, le modèle de Hedge & Slattery (1971) [27] généralise la théorie de Scriven à des viscosités de surface dépendantes du taux de cisaillement. Le modèle de Maxwell-Voigt permet de modéliser la dépendance de l'interface à l'histoire de la déformation en introduisant des élasticités de cisaillement et de dilatation.

Afin de simplifier l'approche des interfaces complexes et de tous les phénomènes potentiellement en présence, Verwijlen, Imperiali & Vermant (2014) [79] proposent de classer ces phénomènes en deux catégories. La première catégorie regroupe les propriétés de l'interface liées à son état thermodynamique, comme l'élasticité de Gibbs. La deuxième catégorie regroupe les propriétés viscoélastiques liées aux interaction entre les molécules adsorbées à l'interface.

La première section de ce chapitre est divisée en deux parties basées sur la catégorisation mentionnée ci-dessus. Nous commencerons par détailler les phénomènes observables sur une interface contaminée, sans être ni visqueuse ni élastique. Ensuite nous verrons comment sont traitées les propriétés viscoélastiques dans les modèles théoriques. Dans la seconde section, nous verrons comment ces modèles ont pu être utilisés pour résoudre analytiquement le cas de gouttes oscillantes en présence de tensioactifs.

1.1 Dynamique des interfaces contaminées

1.1.1 Approche thermodynamique des interfaces

Les interfaces ne se comportent pas de la même manière suivant qu'elles sont propres, c'est-à-dire sans aucune molécule tensioactives adsorbées, ou bien contaminées.

La description thermodynamique d'une interface prend en compte le nombre

de molécules présentes sur cette interface, c'est-à-dire la concentration surfacique locale en tensioactifs adsorbés (cette concentration surfacique sera notée Γ dans la suite de ce document). Cette concentration surfacique dépend de la concentration volumique de ces mêmes molécules dans les phases continues - supposées être en équilibre avec la surface - et de leurs propriétés d'adsorption/désorption à l'interface. Les tensioactifs adsorbés vont modifier localement la tension interfaciale, généralement en l'abaissant, ce qui rend les gouttes plus déformables.
Dans le cas où le taux de couverture de l'interface est faible par rapport à la saturation (interfaces dites contaminées), l'écoulement environnant à la goutte, qui peut transporter les tensioactifs le long de l'interface, ainsi que la déformation éventuelle de la goutte, vont également modifier cette concentration surfacique en tensioactifs, générant ainsi des gradients de tension interfaciale, dont la conséquence est de faire apparaître une force interfaciale appelée contrainte de Marangoni. Alors, la présence de tensioactifs adsorbés tend à rapprocher la dynamique de l'interface de celle d'une surface solide en provoquant une augmentation du frottement des fluides à l'interface, comme nous le montrerons dans le chapitre 3.

L'étude de la dynamique d'interfaces contaminées nécessite donc de décrire l'ensemble de ces phénomènes qui modifient le profil surfacique de Γ.

Dans cette partie, nous commencerons par distinguer les deux modèles, microscopique et macroscopique, acceptés pour représenter les interfaces fluides. Le premier modèle est le plus utile pour les études analytiques et la formulation d'équations d'état ou isothermes d'adsorption. Il est le plus précis car il prend en compte les propriétés fondamentales de l'interface. Le deuxième a l'avantage d'être plus pratique pour étudier des phénomènes complexes, en utilisant un modèle simplifié pour l'interface. Ensuite, nous introduirons quelques modèles permettant de calculer la concentration surfacique en tensioactifs le long d'une interface contaminée : isothermes d'adsorption, équation de transport de tensioactifs et élasticité de Gibbs.

1.1.1.1 Modèles d'interface et tension de surface

L'interface est une zone extrêmement fine qui sépare deux phases fluides. Deux modèles existent pour la représenter. Le modèle considéré comme le plus proche de la réalité est connu sous le nom de modèle de Guggenheim ou modèle microscopique. Il représente l'interface comme un milieu anisotrope dans lequel les propriétés physiques varient très fortement mais de manière continue. L'interface est alors un objet en trois dimensions. Le modèle dit de Gibbs, parfois appelé idéal ou macroscopique, la représente comme une surface à deux dimensions, au travers de laquelle les propriétés physiques sont discontinues. S'il est reconnu que le modèle de Gibbs est moins proche de la réalité, il est suffisamment précis et simple pour être utilisé dans beaucoup d'études de problèmes complexes.

Origine de la tension de surface

La tension de surface provient d'un déséquilibre des forces de cohésion subies par les molécules fluides situées à proximité de l'interface. La force de cohésion est une force d'attraction moléculaire subie lorsque plusieurs molécules identiques sont à proximité les unes des autres. Considérons deux phases fluides séparées par une interface d'épaisseur nulle. Dans la phase continue, les molécules fluides sont en contact avec d'autres molécules identiques dans toutes les directions. Le total des forces de cohésion est alors nul. Cependant, à proximité de l'interface, la somme de ces forces n'est plus nulle, du fait de l'absence de molécules similaires de l'autre côté de l'interface. Ce déséquilibre est représenté dans la figure 1.1. Ces molécules sont donc attirées dans la direction opposée à l'interface, ce qui justifie le besoin d'un apport énergétique pour les maintenir, égal au déficit d'énergie de cohésion dans l'interface. C'est pourquoi les systèmes tendent à naturellement minimiser l'aire de l'interface. Ainsi en l'absence de gravité, une goutte de fluide prendra naturellement une forme sphérique.

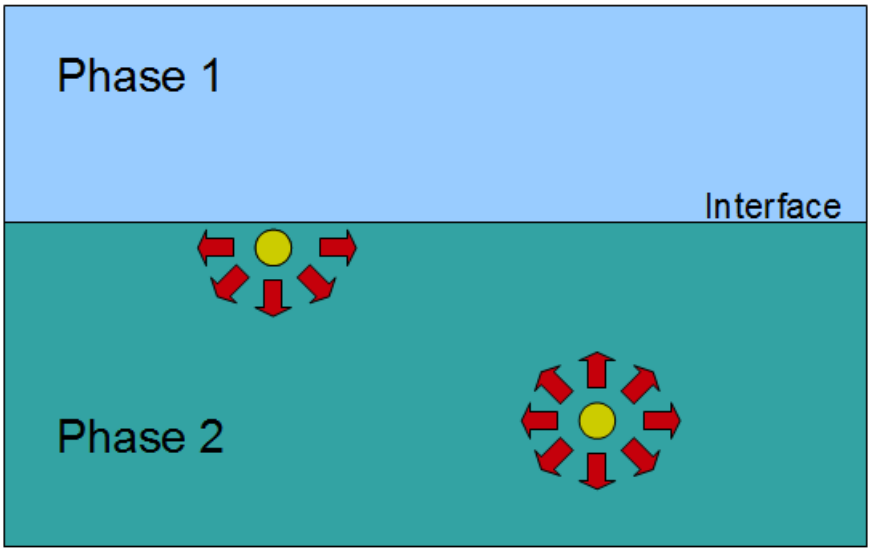


FIGURE 1.1: Représentation des forces de cohésion (rouge) subies par deux molécules fluides (jaune). Loin de l'interface, la première molécule subit la même attraction dans toutes les directions. À proximité de l'interface, la molécule ne subit pas de force de cohésion à cause de l'absence de molécules identiques dans la direction de l'interface.

Expression de la tension de surface par l'excès de surface

L'excès de surface représente l'écart de valeur d'une grandeur extensive entre le système réel et le système idéal de Gibbs, avec une interface d'épaisseur nulle. Prenons une grandeur extensive quelconque X. Dans le modèle de Gibbs avec épaisseur nulle, on dit que X est égal à X_1 dans la phase 1, à X_2 dans la phase 2, et qu'il existe une valeur X_σ de cette grandeur localisée sur l'interface. L'indice

σ représentera l'excès de surface d'une grandeur. La valeur totale de la grandeur X dans le système sera donc :

$$X = X_1 + X_2 + X_\sigma. \tag{1.1}$$

On peut utiliser cette définition sur l'énergie interne U, l'énergie libre de Helmholtz F, l'entropie S ou encore la quantité de molécules d'un soluté n.

L'énergie libre dF dans un volume infinitésimal d'un fluide au repos peut s'exprimer ainsi à l'aide du premier principe de la thermodynamique :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn, \tag{1.2}$$

où n est la quantité de molécules d'un soluté en moles, et μ le potentiel chimique de cette molécule. p est la pression, V le volume et T la température. De la même manière, on peut exprimer la variation d'énergie libre de Helmholtz dF_σ sur une interface :

$$dF_\sigma = -S_\sigma dT + \sigma dA + \mu dn_\sigma, \tag{1.3}$$

où S_σ est l'entropie à l'interface n_σ la quantité de molécules de soluté à l'interface, et A l'aire de l'interface. La tension superficielle σ ne dépend que de la nature des deux fluides en contact. L'équation 1.3 traduit le fait que le travail des forces à l'interface est lié à la variation des deux variables extensives : l'aire et le nombre de moles. Ainsi pour une variation d'aire infinitésimale dA de l'interface à température et quantité de molécules constantes, la tension de surface est directement liée à la variation d'énergie libre :

$$\sigma = \frac{\partial F_\sigma}{\partial A}|_{n_\sigma, T}. \tag{1.4}$$

La tension de surface est l'équivalent en deux dimensions et au signe près à la pression hydrostatique en trois dimensions.

1.1.1.2 Molécules Tensioactives

Définition

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles assez grosses, de masse moléculaire en général comprise entre 200 et 2000. Elles sont composées de deux parties, tête et queue, de polarités différentes. Leur tête, polaire, a tendance à être hydrophile tandis que leur queue, apolaire, hydrophobe. On les représente comme dans la figure 1.2. Ainsi, plongées dans un milieu composé d'eau et d'un autre fluide non miscible comme l'heptane, la partie hydrophile sera attirée par le milieu aqueux tandis que sa partie hydrophobe sera attirée par le second milieu. Elles ont donc tendance à se placer naturellement à l'interface où elles s'adsorbent. Les savons et les acides gras possèdent par exemple cette propriété. Les protéines et les polymères peuvent aussi être amphiphiles. Par ailleurs, certaines de ces

molécules peuvent aussi être ioniques et donc agir les unes sur les autres à distance par interactions électrostatiques.

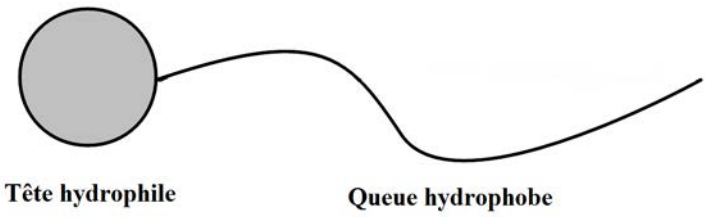


FIGURE 1.2: Représentation d'une molécule tensioactive.

Pour leur effet sur la tension de surface, les tensioactifs sont utilisés dans l'industrie pour stabiliser les émulsions. D'autres ont des propriétés détergentes permettant de nettoyer des surfaces, ou même des propriétés antiseptiques. Leur grande polyvalence leur vaut une place importante dans les procédés industriels, le domaine de la santé et dans la vie quotidienne. Lorsqu'elles sont dissoutes en grand nombre dans une phase aqueuse, les molécules tensioactives peuvent former des agrégats, appelés micelles, dont le noyau non-aqueux contient les queues hydrophobes. Les micelles peuvent aussi être utilisées afin de rendre solubles des molécules normalement insolubles.

Excès de surface en soluté : concentration surfacique

Imaginons un domaine de volume V, composé de deux volumes V_1 et V_2 séparés par une interface de surface A. L'interface étant d'épaisseur nulle, on peut écrire $V = V_1 + V_2$. Des concentrations C_1 et C_2 d'un même soluté, constantes dans les phases fluides, sont diluées dans ces volumes. Alors l'excès de surface de la quantité de molécules du soluté est égal à la quantité de molécules présentes à l'interface n_σ. Si la quantité de moles en solution dans le système entier est n, alors on peut écrire :

$$n = C_1 V_1 + C_2 V_2 + n_\sigma, \tag{1.5}$$

où n_σ représente la quantité de molécules du soluté localisées sur l'interface.

La figure 1.3 représente l'évolution des concentrations dans le système réel. On notera $C_{ideal}(z)$, égale à C_1 si $z > 0$ et à C_2 si $z < 0$. L'excès de surface correspond à la quantité en tensioactifs présente à l'interface par unité de surface Γ :

$$\Gamma = \int_{-\delta}^{\delta} \left(C_{reel}(z) - C_{ideal}(z)\right) dz, \tag{1.6}$$

avec :

$$n_\sigma = \Gamma A. \tag{1.7}$$

Nous allons maintenant écrire le lien entre la tension de surface et la quantité de tensioactifs à l'interface. Pour cela, exprimons l'excès de surface d'énergie interne en utilisant la définition $F_\sigma = U_\sigma - TS_\sigma$ et l'équation 1.3 :

$$dU_\sigma = TdS_\sigma + \sigma dA + \mu dn_\sigma. \tag{1.8}$$

On peut aussi exprimer l'énergie interne à l'interface ainsi :

$$U_\sigma = TS_\sigma + \sigma A + \mu n_\sigma. \tag{1.9}$$

En différenciant cette équation et en la retranchant à la précédente, on obtient alors :

$$S_\sigma dT + Ad\sigma + n_\sigma d\mu = 0. \tag{1.10}$$

À température constante, il vient donc l'équation de Gibbs :

$$d\sigma = -\Gamma d\mu. \tag{1.11}$$

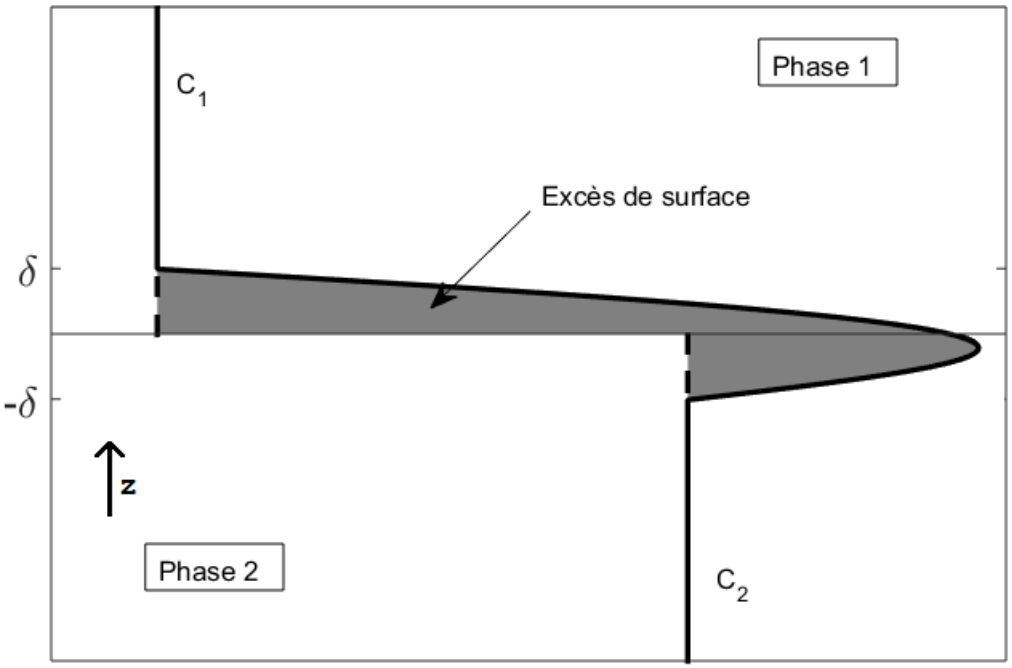


FIGURE 1.3: Profils de concentration volumique C_{reel} dans l'interface. En pointillé, C_{ideal}. La zone grisée représente l'excès de surface.

Isothermes d'adsorption

Reprenons un domaine similaire à celui de la section précédente, en considérant que le soluté n'est présent que dans la phase 1, c'est-à-dire $C_2 = 0$. Le potentiel

chimique du soluté s'écrit :

$$d\mu = kTd(\ln(C_1)), \tag{1.12}$$

ce qui donne en utilisant l'équation de Gibbs 1.11 :

$$d\sigma = -kT\Gamma d(\ln(C_1)) \tag{1.13}$$

Les concentrations volumique et surfacique sont liées par le phénomène d'adsorption. On quantifiera ce phénomène à l'aide du vecteur de taux de diffusion $\mathbf{j}$ et son excès de surface $\mathbf{j_s}$. L'adsorption se décompose en deux étapes. La première est le transfert depuis les phases fluides vers la zone à proximité de l'interface, appelée *subsurface*. La deuxième étape est le transfert depuis la *subsurface* jusqu'à l'interface. Il existe principalement 4 types de cinétiques d'adsorption à l'interface, en fonction de la nature des fluides ou des tensioactifs.

- Lorsque la première étape est beaucoup plus lente que la seconde, c'est la seconde étape seule qui régit le taux d'adsorption. C'est le cas le plus commun en pratique.
- Lorsque la seconde étape est beaucoup plus lente que la première, on parle de barrière cinétique, qui peut être due à des effets stériques ou des répulsions électrostatiques.
- Dans le cas où les tensioactifs sont ioniques, les effets électrostatiques peuvent être prédominant lors des deux étapes. On parle d'adsorption régie par l'électrodiffusion.
- En présence de micelles, celles-ci vont jouer le rôle de véhicules et peuvent transporter les tensioactifs jusqu'à l'interface par un procédé différent de la simple diffusion.

Il existe de nombreux isothermes pour décrire le lien entre C_{1s}, la valeur de la concentration volumique au niveau de l'interface, et Γ. Parmi les plus communs, l'isotherme de Frumkin :

$$K_A C_{1s} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp^{-A\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}}, \tag{1.14}$$

où K_A est une constante d'adsorption, Γ_∞ est la concentration maximale en tensioactif qui peut recouvrir l'interface et A est une constante égale à zéro dans le cas d'une interface idéale. Dans ce cas particulier, on pourra écrire l'isotherme de Langmuir :

$$K_A C_{1s} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}. \tag{1.15}$$

Et dans le cas particulier d'un milieu dilué dans lequel les tensioactifs n'interagissent pas sur la surface, $\Gamma << \Gamma_\infty$ et on peut écrire l'isotherme de Henry :

$$K_A C_{1s} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}. \tag{1.16}$$

La constante d'adsorption K a été exprimée par Frumkin :

$$K_A = \frac{\delta_a}{\Gamma_\infty} \exp \frac{\mu - \mu_s}{kT}, \tag{1.17}$$

où μ et μ_s sont les potentiels chimiques du tensioactif respectivement dans la phase fluide et à l'interface. δ_a est l'épaisseur de la couche limite d'adsorption. En se plaçant à l'interface, les tensioactifs prennent la place des molécules du solvant, diminuant ainsi le nombre de molécules subissant ce déséquilibre de forces et donc le déficit d'énergie de forces de cohésion des molécules du fluide. Par conséquent, la tension de surface est d'autant plus diminuée que le nombre de molécules tensioactives adsorbées est grand. En combinant les équations 1.13, 1.15 et 1.16, on peut écrire les isothermes pour la tension de surface de Langmuir et de Henry respectivement :

$$\sigma = \sigma_c + kT\Gamma_\infty \ln(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}), \tag{1.18}$$

$$\sigma = \sigma_c - kT\Gamma, \tag{1.19}$$

où σ_c est la tension de surface en l'absence de tensioactifs. La variation de tension de surface peut donc intervenir à cause d'une variation de tension de concentration surfacique ou de température à l'interface. On pourra aussi rencontrer la grandeur $\pi_s = \sigma_c - \sigma$, appelée pression de surface. Par linéarisation de la tension de surface autour d'un état d'équilibre, on peut écrire l'expression du module élastique de Gibbs :

$$E = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} = \frac{\partial \pi_s}{\partial \ln \Gamma}. \tag{1.20}$$

Il représente la réponse d'une interface contaminée à une déformation.

Transports des tensioactifs

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés uniquement à des concentrations fixes et à l'équilibre. En réalité, les molécules tensioactives peuvent être transportées dans les phases fluides comme sur l'interface. On appellera donc maintenant $C(\mathbf{x}, t)$ la valeur de la concentration au point $\mathbf{x}$ du domaine et à l'instant t. De même, $\Gamma(\mathbf{x_s}, t)$ représentera la concentration surfacique au point $\mathbf{x_s}$ localisé sur l'interface à l'instant t.

La concentration volumique obéit à la loi de transport suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla.\mathbf{j} + \nabla.(\mathbf{v}C) = R^\Gamma, \tag{1.21}$$

où R^Γ est un taux de production volumique du composant par réaction chimique, $\mathbf{j}$ caractérise la diffusion et $\mathbf{v}$ est la vitesse du fluide au point $\mathbf{x}$. Une équation

constitutive est nécessaire pour exprimer R^Γ, ce qui requiert de connaître les réactions chimiques en présence. En supposant que la diffusion suit une loi de Fick, on peut écrire :

$$\mathbf{j} = -D\nabla C. \tag{1.22}$$

Pour un fluide incompressible et un coefficient de diffusion identique dans tout le domaine on peut alors simplifier l'équation de transport ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v}.\nabla C = D\nabla^2\mathbf{C} + R^\Gamma. \tag{1.23}$$

À l'interface, l'équation de transport de la concentration d'excès de tensioactifs donne une équation similaire pour Γ :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s.(\Gamma\mathbf{v}) - D_s\nabla_s^2\Gamma - R_s^\Gamma = n.||\mathbf{j_s}||, \tag{1.24}$$

où R_s et $\mathbf{j_s}$ sont les excès de surface de R et $\mathbf{j}$ respectivement. Le terme de droite représente le taux d'adsorption en tensioactifs, c'est-à-dire le transfert de matière entre l'interface et les phases fluides.

Borwankar & Wasan (1983) [6] ont proposé l'expression suivante pour le terme d'adsorption en se basant sur l'isotherme d'adsorption de Frumkin (1.14) :

$$n.||\mathbf{j_s}|| = K_A \exp^{\frac{A}{2}(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})^2}\left[C_{1s}(\Gamma_\infty - \Gamma) - \frac{\Gamma}{K_A}\exp^{-A\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}}\right]. \tag{1.25}$$

Dans le cas où les tensioactifs sont insolubles, on considère qu'ils se mettent préférentiellement à l'interface et qu'ils y restent (énergie d'adsorption/désorption élevée), donc ce terme est négligeable devant les autres dans l'équation 1.24.

1.1.2 Dynamique des interfaces viscoélastiques

L'approche thermodynamique ne permet pas à elle seule de prendre en compte tous les effets ayant pu être observés expérimentalement, tels que la résistance subie par une aiguille magnétique à la traversée d'une interface par Plateau. Cette partie regroupe quelques modèles incluant des effets classés dans la seconde catégorie selon la logique de Verwijlen, Imperiali & Vermant (2014) [79]. Ils sont basés sur des lois constitutives sur le bilan des forces à l'interface, et permettent de modéliser les effets élastiques, autres que l'élasticité de Gibbs, et visqueux pouvant exister aux interfaces à cause de la présence de tensioactifs adsorbés.

Dans la première sous-partie des modèles viscoélastiques communs seront détaillés. La seconde sous-partie se focalise sur le modèle de Boussinesq-Scriven, pour des interfaces purement visqueuses. Tous ces modèles se basent sur des bilans de contraintes à l'interface pour écrire des équation constitutives liant tenseur des contraintes total $\underline{\tau}$ au tenseur des déformations total $\underline{e}$.

1.1.2.1 Modèles linéaires élastiques

La réponse d'un matériaux viscoélastique à une déformation dépend de sa nature. Parmi les modèles les plus connus, les modèles de Maxwell et de Kelvin permettent d'écrire des équations constitutives pour des fluides newtoniens incompressibles et obéissant à la loi de Hooke. Le tenseur des taux de déformations $\underline{\epsilon}$ vérifie : $\underline{\epsilon} = \underline{\dot{e}}$, où le point signifie la dérivée temporelle première, et deux points la dérivée seconde. Dans ces deux modèles, on représente les effets visqueux et élastiques respectivement par un amortisseur et un ressort. Ces modèles peuvent être appliqués à une interface fluide subissant des oscillations de forme, se traduisant par des variations sinusoïdales de pulsation ω de la tension de surface et du module d'élasticité. On retrouve cette situation dans les oscillations de gouttes à faible amplitude, par exemple sur les tensiomètres à goutte pendante oscillante.

Modèle de Kelvin-Voigt

Dans le premier modèle, les deux éléments sont placés en parallèle, comme le montre la figure 1.4. La contrainte totale est égale à la somme des contraintes subies par les deux élément, tandis que la déformation totale est la même sur les deux éléments :

$$\underline{\tau} = \underline{\tau_A} + \underline{\tau_R}, \tag{1.26}$$

$$\underline{\epsilon} = \underline{\epsilon_A} = \underline{\epsilon_R}, \tag{1.27}$$

où les indices A et R font référence à l'amortisseur et au ressort. Pour un fluide newtonien incompressible, la contrainte visqueuse est proportionnelle au taux de déformations. Sur un ressort hookéen, la contrainte est proportionnelle à la déformation :

$$\underline{\tau_A} = \eta_A^{KV} \underline{\epsilon_A}, \tag{1.28}$$

$$\underline{\tau_R} = E_R^{KV} \underline{\epsilon_R}, \tag{1.29}$$

où E_R^{KV} est le module élastique et η_A^{KV} la viscosité du ressort et de l'amortisseur respectivement. Ils sont liés au module d'élasticité ainsi :

$$E = \frac{\partial \sigma}{\partial\ lnA} = E_R^{KV} + i\omega\eta_A^{KV}. \tag{1.30}$$

Il en découle l'équation constitutive pouvant être appliquée au matériaux :

$$\underline{\tau} = E_R^{KV} \underline{e} + \eta_A^{KV} \underline{\epsilon}. \tag{1.31}$$

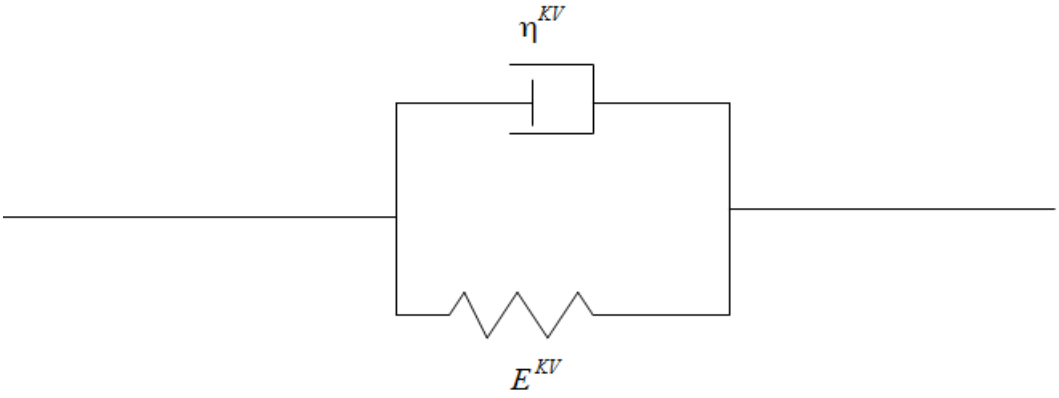


FIGURE 1.4: Modèle d'élasticité de Kelvin-Voigt. Un ressort et un amortisseur en parallèle.

Modèle de Maxwell

Dans le second modèle, les deux éléments sont placés en série, comme le montre la figure 1.5. Le tenseur des contraintes est identique sur les deux élément et sur le système total, tandis que la déformation totale est la somme de la déformation sur les deux éléments :

$$\underline{\tau} = \underline{\tau_A} = \underline{\tau_R}, \tag{1.32}$$

$$\underline{\epsilon} = \underline{\epsilon_A} + \underline{\epsilon_R}, \tag{1.33}$$

où les indices A et R font référence à l'amortisseur et au ressort. Avec le même raisonnement que pour le premier modèle pour un fluide newtonien et hookéen, l'équation constitutive devient :

$$\frac{\dot{\underline{\tau}}}{E_R^M} + \frac{\underline{\tau}}{\eta_A^M} = \underline{\epsilon}, \tag{1.34}$$

où les propriétés élastique et visqueuse E_R^M et η_A^M sont liées au module élastique ainsi :

$$E = \frac{\partial \sigma}{\partial\ lnA} = (\frac{1}{E_R^M} - i\frac{1}{\omega \eta_A^M})^{-1}. \tag{1.35}$$



FIGURE 1.5: Modèle d'élasticité de Maxwell. Un ressort et un amortisseur en série.

Modèle de Maxwell-Voigt

Le modèle de Maxwell-Voigt est un modèle plus complexe prenant en compte quatre propriétés de l'interface, liées au module élastique E et à la viscosité de cisaillement ϵ_v. Il se compose d'un système de Kelvin-Voigt en série avec un système de Maxwell, comme sur la figure 1.6. Alors l'équation constitutive peut s'écrire :

$$\ddot{\underline{\tau}} + (\frac{E_\perp + E_\parallel}{\eta_\parallel} + \frac{E_\perp}{\eta_\perp})\dot{\underline{\tau}} + \frac{E_\parallel E_\perp}{\eta_\parallel \eta_\perp}\underline{\tau} = \frac{E_\parallel E_\perp}{\eta_\parallel}\underline{\epsilon} + E_\perp \dot{\underline{\epsilon}}. \tag{1.36}$$

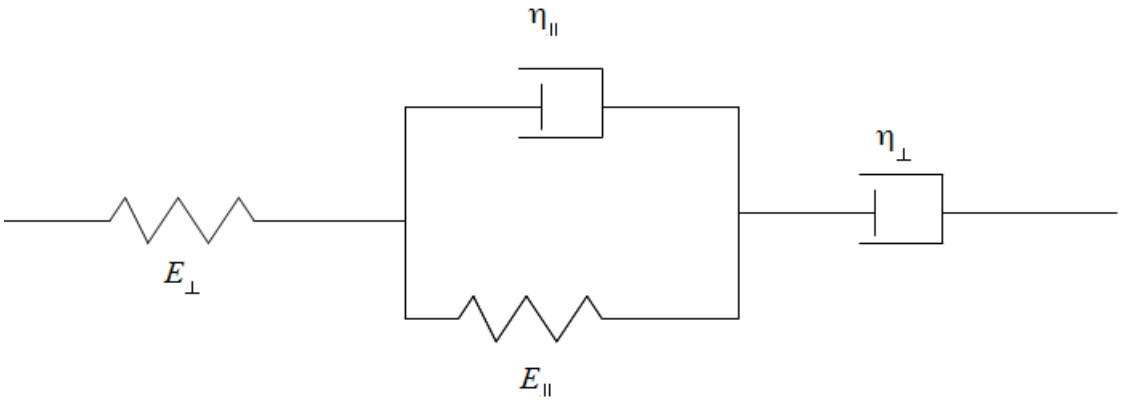


FIGURE 1.6: Modèle d'élasticité de Maxwell-Voigt. Combinaison des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt en série.

1.1.2.2 Interface newtonienne : modèle de Boussinesq-Scriven

L'écriture du bilan des forces sur une interface visqueuse remonte à l'étude de Boussinesq (1913). Cependant, son écriture dans un système de coordonnées basé sur les axes principaux du taux de cisaillement la rend difficile à utiliser. En 1960, Scriven [64] écrit le bilan de force s'exerçant sur un point d'une interface en utilisant un système de coordonnées curvilignes relatives à l'interface $(q^1,\ q^2)$. Ainsi, pour chaque point de coordonnées $\mathbf{x_s}$ on peut exprimer une base de vecteurs de la surface :

$$\mathbf{a_i} = \frac{\partial \mathbf{x_s}}{\partial q^i}, \tag{1.37}$$

où i est égal à 1 ou 2. Dans cette base on peut définir un tenseur de projection sur la surface :

$$\underline{I_s} = \mathbf{a_1 a_1} + \mathbf{a_2 a_2}, \tag{1.38}$$

ainsi qu'un opérateur gradient surfacique :

$$\nabla_s = \underline{I_s}.\nabla = \mathbf{a_i}\frac{\partial}{\partial q^i}. \tag{1.39}$$

Ces outils en main, Scriven (1960) [64] écrit le tenseur des contraintes $\underline{\tau^s}$ sur la surface sous la forme :

$$\underline{\tau^s} = [\sigma \underline{I_s} + (\kappa_v - \epsilon_v)\nabla_s.\mathbf{v_s}]\,\underline{I^s} + 2\epsilon_v \underline{\epsilon^s}, \tag{1.40}$$

où σ est la tension de surface, potentiellement non uniforme à cause de la présence de tensioactifs, κ_v et ϵ_v les viscosités de surface, respectivement de dilatation et de cisaillement, et $\mathbf{v_s} = \frac{\partial \mathbf{x_s}}{\partial q^1} + \frac{\partial \mathbf{x_s}}{\partial q^2}$ la vitesse du point sur l'interface. $\underline{I^s}$ est le tenseur identité. Les viscosités de surface définies par Scriven (2.23) sont telles que ϵ_v soit facteur de la partie déviatrice du tenseur des déformations surfaciques tandis que κ_v soit facteur de sa partie isotrope. Le tenseur des taux de déformations surfaciques $\underline{\epsilon^s}$ s'exprime ainsi :

$$\underline{\epsilon^s} = \frac{1}{2}(\nabla_s \mathbf{v_s}.\underline{I_s} + \underline{I_s}.\nabla_\mathbf{s}\mathbf{v_s}^t). \tag{1.41}$$

Le bilan de contraintes locales sur un élément surface infinitésimale de l'interface est alors écrit sous la forme suivante par Scriven (1960) 2.23 :

$$\begin{aligned}\gamma\frac{D\mathbf{v_s}}{Dt} + \mathbf{F} &= \nabla_s\sigma + (\kappa_v + \epsilon_v)\nabla_s(\nabla_s.\mathbf{v_s}) \\ &+ \epsilon_v[2K(\mathbf{v_s} - \mathbf{nn}.\mathbf{v_s}) + \mathbf{n}\times\nabla_s(\mathbf{n}.\nabla_s\times\mathbf{v_s}) + 2(\mathbf{n}\times\nabla_s\mathbf{n}\times\mathbf{n}).\nabla_s(\mathbf{n}.\mathbf{v_s})] \\ &+ \mathbf{n}[2H\sigma + 2H(\kappa_v+\epsilon_v)\nabla_s.\mathbf{v_s} - 2\epsilon_v(\mathbf{n}\times\nabla_s\mathbf{n}\times\mathbf{n}) : \nabla_s\mathbf{v_s}],\end{aligned} \tag{1.42}$$

où γ est la masse surfacique de cet élément de surface, et H et K les courbures moyenne et gaussienne respectivement. Pour une interface d'épaisseur moléculaire, on considèrera $\gamma = 0$. $\mathbf{F}$ correspond aux contraintes exercées par les phases liquides de part et d'autre de l'interface. Ce modèle ne peut être employé que pour des viscosités de surface uniformes. Les études d'interfaces non-newtoniennes ont permis de développer des modèles de viscosités de surface dépendant de la contrainte subie. Cette expression a permis de mettre en place des méthodes expérimentales fiables pour mesurer les deux viscosités de surface.

Il convient de noter que, dans cette expression, tous les termes de droite représentent des phénomènes rhéologiques liés aux propriétés visqueuses de l'interface, à l'exception du premier terme qui modélise l'effet Marangoni, et le terme $2H\sigma$ pouvant être considérés comme un phénomène d'origine thermodynamique. Les chapitres 4 et 5 de cette thèse s'intéresseront à la prise en compte des viscosités de surface par le biais de ce modèle et de leur influence sur la dynamique des interfaces.

On note aussi que dans les autres chapitres de cette thèse, nous n'effectuerons plus de bilans de contraintes à l'interface comme cela a été fait pour déterminer les différentes équations constitutives, notamment l'équation de Boussinesq-Scriven

1.42. Nous extrairons simplement de cette équation l'expression du saut des contraintes, qui correspond à l'ensemble des termes de droite. L'expression de ce saut pour ce modèle connue, nous discuterons plus tard des méthodes qui permettent de le prendre en compte numériquement dans notre code.

Exemples d'application

Nous imaginons dans ces exemples des cas théoriques idéaux permettant de comprendre l'influence des viscosités de surface et de l'effet Marangoni sur l'écoulement. Dans ces trois cas, nous considérons des interfaces visqueuses entre deux fluides de viscosités nulles. De cette façon, la somme des contraintes visqueuses $\mathbf{F}$ exercées par les fluides de part et d'autre de l'interface est nulle.

Écoulement purement cisaillé

Commençons par imaginer deux fluides non visqueux superposés suivant la verticale z. L'interface est donc dans le plan $(x,\ y)$. Le domaine est limité par une paroi fixe en $x = 0$ et une paroi mobile à la vitesse $\mathbf{U} = U\mathbf{e_y}$ en $x = h$. On suppose le domaine infini dans les deux directions $\mathbf{e_y}$ et $-\mathbf{e_y}$. Un écoulement cisaillé se met alors en place à l'interface, comme représenté dans la figure 1.7. Le champ de vitesse est invariant en y. Le champ de vitesse s'exprime donc sur l'interface :

$$\mathbf{v}(x) = U\frac{x}{h}\mathbf{e_y}. \tag{1.43}$$

Sur un élément infinitésimal de l'interface de dimensions $\Delta x \times \Delta y$, en l'absence de forces externes, le bilan de forces donne :

$$(\tau^s_{xy}|_{x+\Delta x} - \tau^s_{xy}|_x)\Delta y = 0, \tag{1.44}$$

où τ^s_{xy} représente le tenseur des contraintes surfacique. En divisant par la surface de l'élément et en la faisant tendre vers 0, cette équation devient :

$$\frac{\partial \tau^s_{xy}}{\partial x} = 0. \tag{1.45}$$

On définit alors la viscosité surfacique de cisaillement comme le rapport de proportionnalité entre le tenseur des contraintes surfacique et le taux de cisaillement :

$$\epsilon^s_{xy} = \frac{\partial \mathbf{v}.\mathbf{e_y}}{\partial x}, \tag{1.46}$$

telle que :

$$\tau^s_{xy} = \mu_s \epsilon^s_{xy} = \mu_s \frac{\partial \mathbf{v}.\mathbf{e_y}}{\partial x}. \tag{1.47}$$

L'analogie peut dans ce cas se faire avec la viscosité dynamique dans les phases continues. C'est la propriété physique qui contrôle la dissipation d'énergie due au cisaillement subi par l'interface.

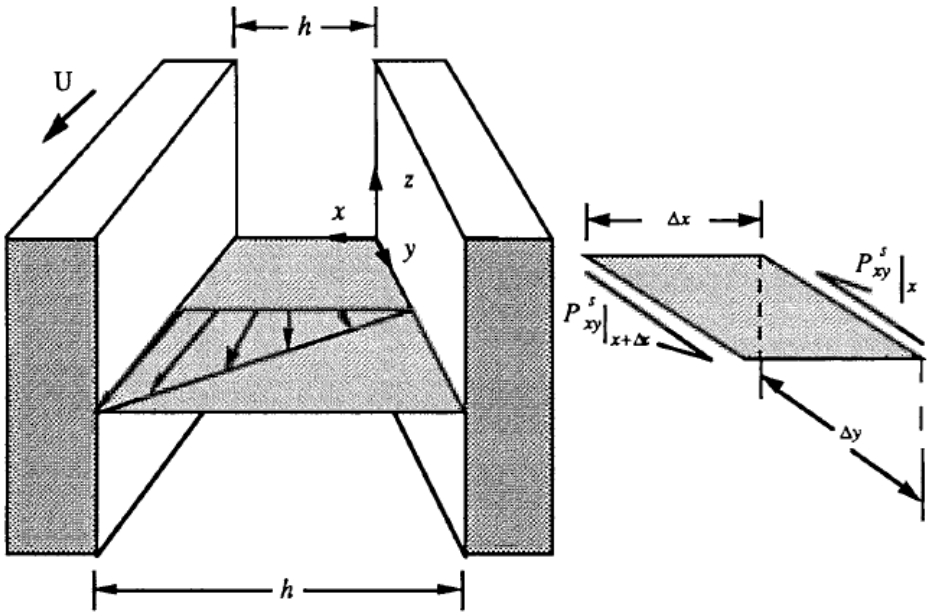


FIGURE 1.7: Écoulement cisaillé à l'interface par une paroi mobile. Figure extraite de Kim & Karrila (1991) [32].

Écoulement de Poiseuille généré par effet Marangoni

Pour visualiser l'impact de l'effet Marangoni sur l'interface, on se place dans un cas similaire au cas précédent, sauf que la paroi en $x = h$ est fixe. Il existe une viscosité surfacique de cisaillement μ_s. L'interface est mise en mouvement par l'existence d'un gradient de tension surfacique dans la direction $\mathbf{y}$. Un écoulement de type Poiseuille va alors se mettre en place, représenté dans la figure 1.8. Dans un écoulement fluide généré par un gradient de pression, le champ de vitesse à l'équilibre est atteint grâce aux deux phénomènes s'opposant : le gradient de pression et la viscosité. On va pouvoir faire l'analogie sur une interface visqueuse. Avec le même raisonnement sur un élément de surface infinitésimal que précédemment, avec $\mathbf{F} = 0$ pour des fluides non visqueux, on peut écrire le bilan de forces :

$$\frac{\partial \tau^s_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau^s_{yy}}{\partial y} = 0. \tag{1.48}$$

La définition constitutive de la tension de surface donne :

$$\tau^s_{yy} = \sigma. \tag{1.49}$$

En reprenant l'équation constitutive de μ_s (1.47), on peut résoudre le bilan de force sur la vitesse avec les conditions de vitesse nulle aux parois :

$$\mathbf{v}(x) = \frac{h^2}{2\mu_s}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial y}\right)\left[\frac{x}{h} - \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]. \tag{1.50}$$

L'analogie peut se faire alors avec un écoulement de Poiseuille généré avec un fluide par un gradient de pression. La tension de surface a le même effet que la

pression, pour mettre le fluide en mouvement, tandis que la viscosité surfacique de cisaillement s'y oppose de manière analogue à la viscosité dynamique dans un fluide.

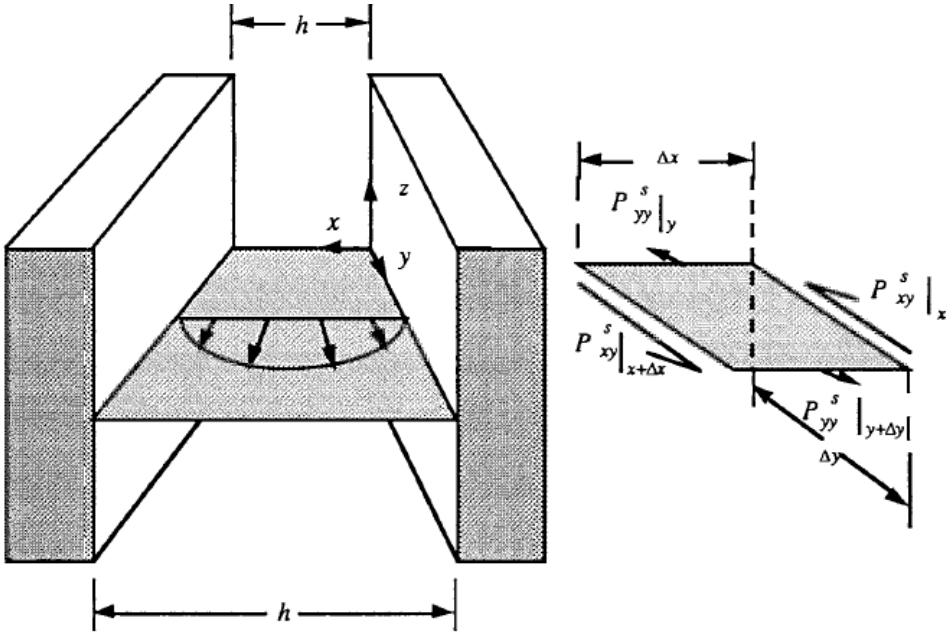


FIGURE 1.8: Écoulement de Poiseuille généré par effet Marangoni. Figure extraite de Kim & Karrila (1991) [32].

Dilatation d'une interface visqueuse

Plaçons nous maintenant dans le cas d'une interface sphérique en présence d'une viscosité de dilatation κ_s et de sa tension de surface σ. La sphère est en expansion à taux constant : $\delta = \frac{1}{A}\frac{\partial A}{dt}$, où $A = \pi r^2$ représente la surface du cercle. Ce cas est représenté sur la figure 1.9. Le bilan de forces en l'absence de contraintes visqueuses exercées par les fluides sur une surface infinitésimale donne :

$$\frac{\partial \tau^s_{rr}}{\partial r} = 0. \tag{1.51}$$

L'équation constitutive pour le tenseur des contraintes dans ce cas est alors :

$$\tau^s_{rr} = \sigma + \kappa_s \delta. \tag{1.52}$$

Le second terme à gauche a un effet de résistance à l'expansion. On s'aperçoit qu'il est nul si l'interface n'est pas en expansion. Cependant, le terme de tension de surface intervient dans tous les cas pour conserver la forme sphérique de l'interface. Faire varier la viscosité surfacique de dilatation revient à demander davantage ou moins d'énergie à fournir au système pour conserver le bon taux de dilatation δ.

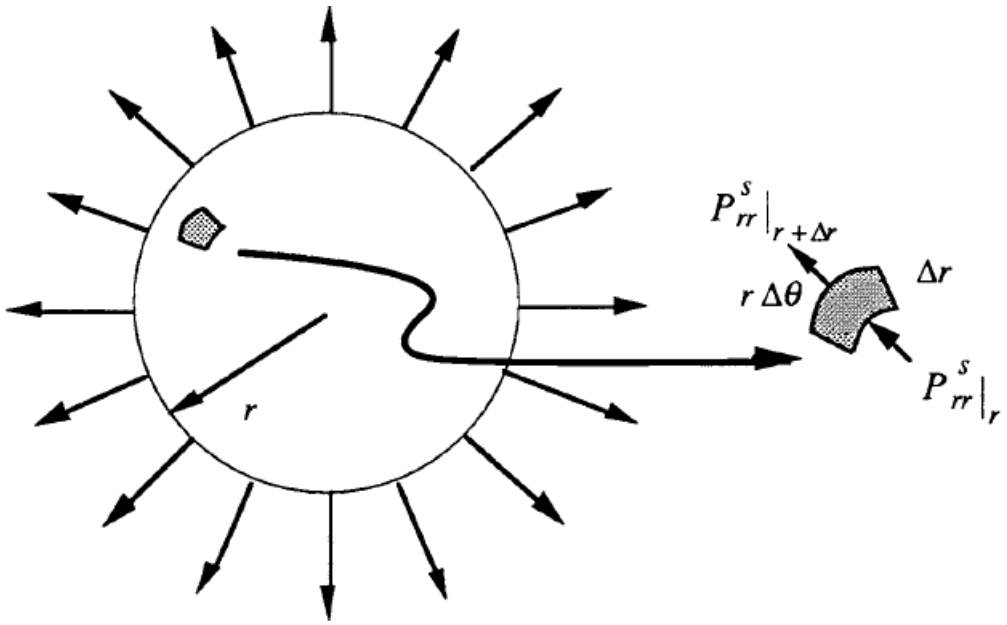


FIGURE 1.9: Expansion d'une interface sphérique en présence de viscosité de dilatation. Figure extraite de Kim & Karrila (1991) [32].

1.2 Oscillation de forme de particules fluides

Les oscillations de forme de gouttes et bulles sont un problème classique en mécanique des fluides, que l'on retrouve dans des domaines variés, tels que le génie des procédés, le génie nucléaire, la météorologie, etc... Les propriétés dynamiques des oscillations jouent notamment un rôle fondamental dans le modèle de rupture de gouttes *Taylor Analogy Breakup* ou *TAB*. Ce modèle est fréquemment utilisé dans l'étude des sprays, ou de la rupture des gouttes dans un écoulement turbulent. Risso & Fabre (1998) [57] et Galinat et al. (2007) [21] ont eux aussi développé un modèle de rupture basé sur la prise en compte des temps caractéristiques de la goutte. Parmi les premiers résultats associés au prolème d'oscillations de forme, on peut citer le modèle mathématique développé par Rayleigh (1879) [55] pour des oscillations d'une goutte dans du vide, puis Lamb (1932) [37] qui a calculé analytiquement la pulsation des oscillations libres de petite amplitude à l'aide de la théorie potentielle. Pour cela, il décompose la forme de la goutte en une série d'harmoniques sphériques. L'étude de ce problème est poursuivie par Valentine et al. (1965) [77], Miller & Scriven (1968) [46] et Prosperetti (1980) [54]. Plus tard, Lu & Apfel (1991) [43] déterminent la pulsation et le coefficient d'amortissement des oscillations de forme en incluant aussi dans leur analyse l'effet Marangoni et les viscosités de surface en se basant sur le modèle de Boussinesq-Scriven [64]. Ces résultats nous permettent de prévoir la dynamique d'écoulement dans les fluides lors des oscillations de forme à faible amplitude, sous la condition de connaître les propriétés rhéologiques de l'interface.

Dans cette partie, nous commencerons par détailler la méthode de la décomposition en harmoniques sphériques qui permet de suivre l'évolution de la forme des gouttes dans le temps. Ensuite, nous développerons les théories principales autour des oscillations de forme. D'abord le modèle de la goutte oscillateur, analogie avec un oscillateur harmonique, puis la théorie potentielle qui fournit une solution au problème en négligeant les couches limites associées au mouvement d'oscillation de part et d'autre de l'interface, et enfin la résolution analytique des équations de Navier-Stokes linéarisées effectuée par Lu & Apfel [43].

1.2.1 Décomposition en harmoniques sphériques

L'étude des oscillations de forme se fait à l'aide de la décomposition de la forme de la goutte en harmoniques sphériques d'ordres $(L,\ M)$. On décrit l'interface en coordonnées sphériques $(r,\ \theta,\ \phi)$:

$$r(\theta,t) = R + \sum_{L,M=0}^{\infty} a_{LM}(t) Y_{LM}(\theta,\phi), \tag{1.53}$$

$$Y_{LM}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2L+1)(L-M)!}{4\pi(L+M)!}} e^{iM\phi} P_{LM}(cos\theta), \tag{1.54}$$

où P_{LM} et a_{LM} sont respectivement les polynômes de Legendre et l'amplitude de la déformation d'ordre $(L,\ M)$.

Dans les conditions axisymétriques, on a $M = 0$. La forme s'exprime alors en coordonnées sphériques :

$$r(\theta,t) = R\left(\sum_{L=0}^{\infty} a_L(t) P_L(\cos\theta)\right), \tag{1.55}$$

où P_L est le polynôme de Legendre d'ordre L. Pour une forme de goutte quelconque, on peut tronquer la série à un nombre fini d'harmoniques qui permet de reconstituer avec précision la forme de l'interface. La figure 1.11 montre la forme des six premiers modes en projection dans un plan méridien pour $a_L = 0.3$. Elle permet de comparer la forme d'un mode donné à la forme sphérique. On appelle nœuds les points qui restent immobiles au court de l'oscillation. Ils sont au nombre de $2L$. Les points de plus grande amplitude sont les ventres.

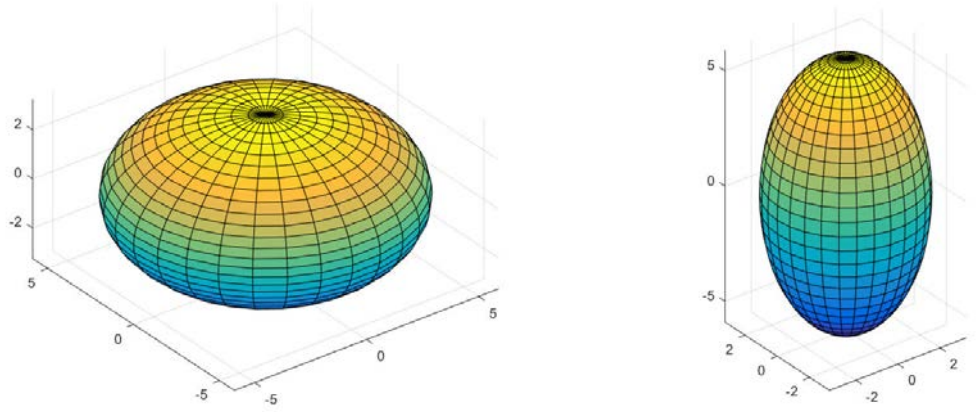


FIGURE 1.10: Formes aplatie (gauche) et allongée (droite) lors d'une oscillation suivant le mode propre $L = 2$, obtenues à deux instants décalés d'une demi-période d'oscillation.

Le mode $L = 1$ cause simplement une translation de la sphère et ne concerne donc pas les oscillations de forme. Le mode $L = 2$ cependant, déforme une sphère en une forme ellipsoïdale. L'expression du polynôme de Legendre d'ordre 2 est la suivante :

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \tag{1.56}$$

Les nœuds sont situés en $\theta = \pm\pi/4$ et $\pm 3\pi/4$, tandis que les ventres sont situés entre les nœuds, à l'équateur et aux pôles. Les nœuds sont visibles sur la figure 1.11, à l'intersection entre le cercle et la forme du mode. Au cours du temps, la goutte déformée suivant le mode $L = 2$ oscillera entre une forme aplatie et une forme allongée, représentées sur la figure 1.10.

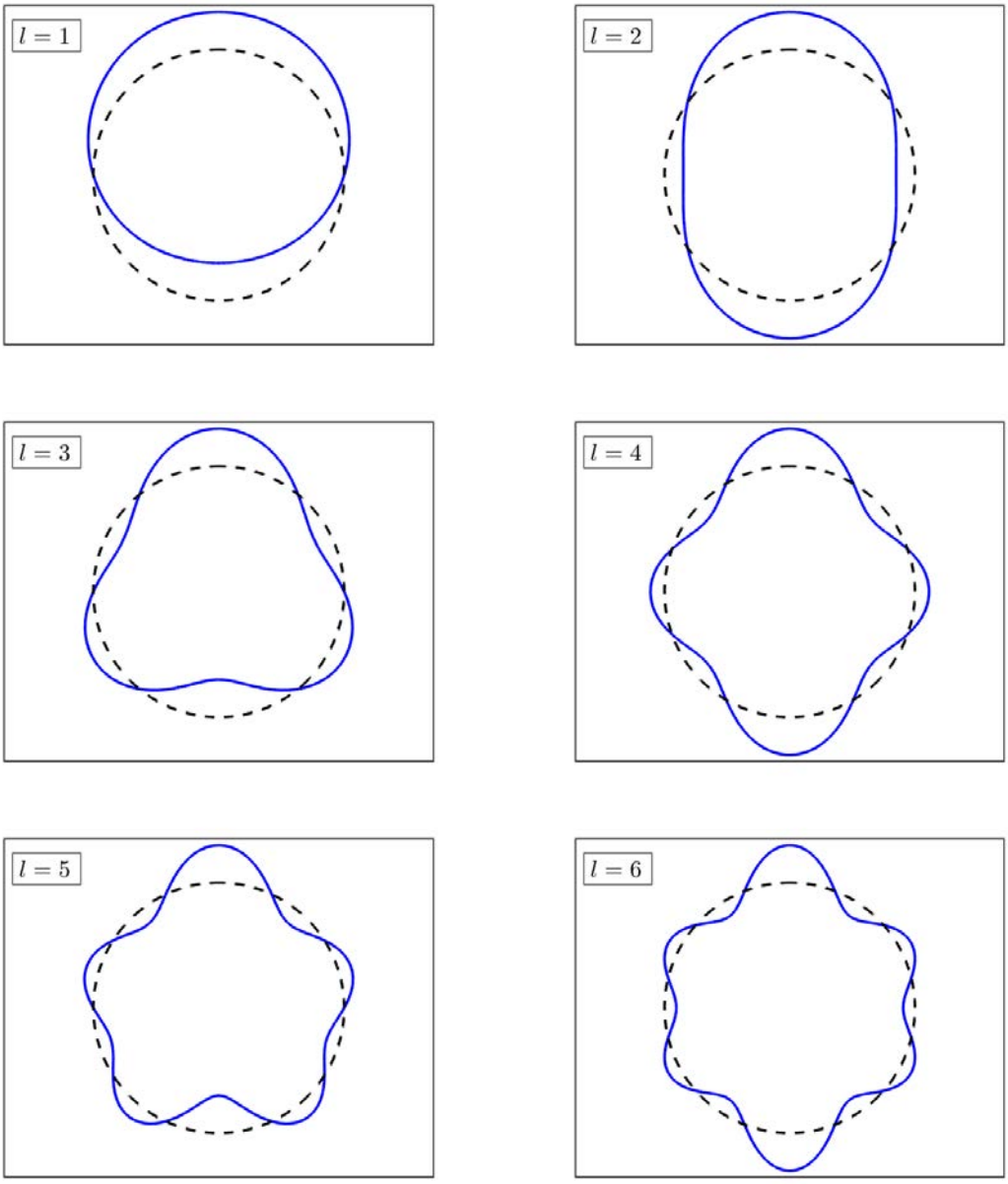


FIGURE 1.11: Formes des 6 premiers harmoniques sphériques pour $a_L = 0.3$.

1.2.2 Oscillations harmoniques d'une goutte

On considère une particule fluide sphérique de rayon R non soumise à la pesanteur. On notera ρ la densité volumique d'un fluide, μ sa viscosité dynamique, et σ la tension interfaciale entre les deux fluides. On utilisera les indices i et o pour représenter respectivement les propriétés des fluides internes et externes. On repère son interface à l'aide des coordonnées $(r,\ \theta)$. On considère la forme décrite par la décomposition en harmoniques sphériques :

$$r(\theta, t) = R(1 + \Sigma_{L=1}^{\infty} a_L(t) P_L(\cos\theta)). \tag{1.57}$$

Pour vérifier les conditions de faible amplitude, on doit avoir : $|a_L| \ll 1$. Sous les effets conjugués de l'inertie et de la tension de surface, la particule fluide subit des oscillations de forme. L'énergie mécanique totale du système va être échangée périodiquement entre les phases fluides, sous forme d'énergie cinétique E_c, et l'interface, sous forme d'énergie potentielle de déformation E_p. Ainsi lorsque la goutte est sphérique, toute l'énergie est localisée dans les phases fluides, et c'est à cet instant que la vitesse locale des fluides est maximale. Lorsque l'interface atteint son maximum de déformation, toute l'énergie est concentrée dans l'interface, et la vitesse locale dans les fluides est nulle en tout point.

La viscosité des fluides engendre une dissipation de l'énergie mécanique totale et amortit les oscillations de forme. On définit alors la pulsation et le coefficient d'amortissement de chaque mode de déformation L : ω_L et β_L. On définit le rapport des deux par $\Omega_L = \beta_L/\omega_L$. La particule peut alors être représentée comme un oscillateur libre. L'amplitude de la déformation vérifie alors pour chaque mode :

$$\ddot{a_L} + 2\beta_L \dot{a_L} + \omega_L^2 a_L = 0, \tag{1.58}$$

où le point sur les symboles représente une dérivée temporelle. Le système d'oscillateur harmonique possède trois régimes : apériodique, critique et pseudo-périodique. C'est dans le dernier cas, où $\Omega_L < 1$, que les oscillations amorties sont observables. Dans le cas où les fluides sont très visqueux, il n'existe pas d'oscillation et la goutte retourne simplement à sa forme sphérique initiale : c'est le régime apériodique qui apparaît quand $\Omega_L > 1$.

La pulsation des oscillations amorties ω_L est liée à la pulsation des oscillations non amorties ω_{NA} et au coefficient d'amortissement par :

$$\omega_L = \sqrt{\omega_{NA}^2 - \beta_L^2}, \tag{1.59}$$

ce qui donne dans le cas des fluides peu visqueux, où $\Omega_L \ll 1$, $\omega_L \sim \omega_{NA}$.

Le coefficient d'amortissement représente le rapport entre l'énergie mécanique du système : $F(t) = E_p(t) + E_c(t)$ à un instant t et la puissance dissipée $\Psi(t) < 0$ par les effets visqueux en une oscillation. C'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$\frac{dF}{dt} = < \Psi > = -2\beta_L F, \tag{1.60}$$

où $< . >$ représente la valeur moyennée sur une oscillation.

Ces deux paramètres temporels dépendent de trois nombres dimensionnels : $\hat{\rho} = \rho_i/\rho_o$ et $\hat{\mu} = \mu_i/\mu_o$ les rapports de densités et de viscosités, et le nombre de

Reynolds d'oscillation, qui compare les effets visqueux aux effets capillaires :

$$Re_{osc} = \frac{\sqrt{\rho_o \sigma R}}{\mu_o} \tag{1.61}$$

1.2.3 Solution potentielle

La théorie potentielle permet de déterminer la pulsation libre d'une particule fluide immergée dans un autre fluide, en supposant l'écoulement purement irrotationnel à l'intérieur et à l'extérieur de la particule, à petite amplitude, suivant le mode propre d'ordre L. L'écoulement étant irrotationnel, on peut écrire :

$$\Delta\phi_i = \Delta\phi_o = 0, \tag{1.62}$$

où ϕ_i et ϕ_o représentent les potentiels de la vitesse à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte. Les vitesses étant finies et continues à travers l'interface, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial\phi_i}{\partial r}\right)_{r=R} = \left(\frac{\partial\phi_o}{\partial r}\right)_{r=R}, \tag{1.63}$$

$$\left(\frac{\partial\phi_i}{\partial r}\right)_{r=0} = \left(\frac{\partial\phi_o}{\partial r}\right)_{r=\infty} = 0. \tag{1.64}$$

La dernière condition aux limites intervient sur la pression par le saut de Laplace :

$$(p_i - p_o)_{r=R} = 2\sigma H. \tag{1.65}$$

En négligeant la viscosité des fluides, et en l'absence d'effets dus à la présence de tensioactifs, le potentiel de vitesse à l'intérieur de la particule s'écrit :

$$\phi_i(r,\theta) \sim -\frac{\omega R}{L}\frac{r^L}{R^L} cos(\omega_L t), \tag{1.66}$$

et à l'extérieur :

$$\phi_o(r,\theta) \sim \frac{\omega R}{L+1}\frac{R^{L+1}}{r^{L+1}} cos(\omega_L t). \tag{1.67}$$

De la résolution de ce problème découle la pulsation, qui ne dépend que de L, de la tension de surface σ, du rayon R et des masses volumiques des fluides internes et externes :

$$\omega_L^* = \sqrt{\frac{\sigma L(L-1)(L+1)(L+2)}{(L\rho_o + (L+1)\rho_i)R^3}}, \tag{1.68}$$

qu'on appelle la pulsation de Lamb.

En prenant la solution potentielle de l'écoulement et en la considérant valable dans le cas de fluides peu visqueux, on peut alors déterminer un coefficient

d'amortissement des oscillations. Valentine & al (1965) [77] ont dérivé cette expression à partir des travaux de Lamb [37] :

$$\beta_L^* = \left((L^2 - 1)\frac{\mu_i}{R^2 \rho_i} + L(L+2)\frac{R^2 \mu_o}{\rho_o} \right). \tag{1.69}$$

Les expressions 1.68 et 1.69 ont été obtenues à partir d'un calcul potentiel, qui néglige l'existence des couches limites associées au mouvement d'oscillation dans les phases interne et externe. Une résolution plus complète du problème, tenant compte de ces couches limites, sera présentée dans la partie suivante et nécessite d'écrire les équations de Navier-Stokes complètes ainsi que les conditions aux limites pour les contraintes tangentielles et normales à l'interface. Ce calcul fournira alors des valeurs plus précises de la pulsation ω_L et, surtout, du coefficient d'amortissement β_L qui peut être très différent de celui donné par la théorie potentielle. On retiendra que l'expression 1.68 n'est qu'une approximation fondée physiquement que pour le cas où l'une des deux phases est de viscosité négligeable devant l'autre.

1.2.4 Oscillations linéaires de gouttes à interface contaminée et visqueuse

1.2.4.1 Résolution analytique des oscillations à faible amplitude

Différents auteurs ont effectué une résolution analytique du problème linéarisé en résolvant les équations de Navier-Stokes : Miller & Scriven [46], Prosperetti [54], Lu & Apfel [43]. Nous présentons ici ce dernier travail dans lequel l'effet de tensioactifs sur les oscillations de forme des gouttes a été pris en compte. Lu & Apfel [43] ont effectué l'analyse la plus complète, pour des fluides visqueux de viscosités dynamiques μ_i et μ_o, en résolvant les équations de Navier-Stokes linéarisées. Leur analyse permet aussi de prendre en compte la présence de tensioactifs solubles dans les phases continues et adsorbés sur l'interface. On repère chaque point de l'espace par le vecteur $\mathbf{r}$ et par ses coordonnées sphériques $(r,\ \theta,\ \phi)$, prenant leurs origines au centre de la sphère. On posera $r_a = r/R$. La forme de la goutte est décrite à tout instant par :

$$r_a = 1 + \epsilon_{LM} Y_{LM}(\mathbf{r}) e^{-\alpha^2 t}, \tag{1.70}$$

où ϵ_{LM} est une constante représentant l'amplitude initiale adimensionnelle, et $\alpha = \beta_L + i\omega_L$ est la pulsation complexe avec β_L et ω_L sont le coefficient d'amortissement et la pulsation. $Y_{LM}(\mathbf{r})$ représente l'harmonique sphérique d'ordre $(L,\ M)$, reliée au polynômes de Legendre par :

$$Y_{LM}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{(2L+1)L}{4\pi L}} P_{LM}(\mathbf{r}). \tag{1.71}$$

Les équations linéarisées de Navier Stokes s'écrivent :

$$\nabla^*.\mathbf{v}^* = \mathbf{0} \tag{1.72}$$

$$x^2\frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} = -x^2\nabla^* p^* + \nabla^{*2}\mathbf{v}^*, \tag{1.73}$$

où dans chaque phase on définit les grandeurs adimensionnelles suivantes : $\mathbf{v}^* = \mathbf{v}/(R\omega_L)$, $t^* = t\omega_L$, $p^* = p/(\rho\omega_L^2 R^2)$, $\nabla^* = R\nabla$, et $x = R^2\omega_L\rho/\mu$.

Ces équations sont couplées aux équations de transport des tensioactifs dans chacune des phases ainsi que le long de l'interface, qui permettent de calculer les concentrations surfacique Γ et volumique C :

$$Pe\frac{\partial C}{\partial t}\nabla.(C\mathbf{v}) = \nabla^2 C, \tag{1.74}$$

$$Pe_S\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t}\nabla.\mathbf{v} + \frac{2\mathbf{v}.\mathbf{n}}{r_a}\right)_S = \nabla^2\Gamma + \frac{R_G D C_0}{D_s\Gamma_0}\left(\frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}}\right)_S, \tag{1.75}$$

$$E_s = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_0, \tag{1.76}$$

où l'indice S représente les grandeurs à l'interface, D et D_s les coefficients de diffusion dans les phases fluides et sur l'interface, $Pe = R^2\omega_L/D$ et $Pe_s = R^2\omega_L/D_s$ les nombres de Peclet associés, et l'indice 0 l'état d'équilibre. E_s est le nombre d'élasticité surfacique défini plus loin. L'équation 1.76 est l'équation d'état de Henry.

L'écoulement est résolu grâce à Chandrasekhar (1961) [8] :

$$p_i(r) = q_i r_a^L Y_{LM}(\mathbf{r})e^{-\alpha^2 t}, \tag{1.77}$$

$$p_i(r) = q_o r_a^{-L-1} Y_{LM}(\mathbf{r})e^{-\alpha^2 t}, \tag{1.78}$$

$$\mathbf{v} = (\mathbf{v_T} + \mathbf{v_S})e^{-\alpha^2 t}, \tag{1.79}$$

$$\mathbf{v_T} = -T(r_a)\mathbf{n}\times\nabla_s Y_{LM}(\mathbf{r}), \tag{1.80}$$

$$\mathbf{v_S} = \mathbf{n}\frac{L(L+1)}{r_a^2}S(r_a)Y_{LM}(\mathbf{r}) + \frac{dS(r_a)}{dr_a}\nabla_s Y_{LM}(\mathbf{r}), \tag{1.81}$$

$$T_i(r) = b_i r_a j_L(\alpha x_i r_a), \tag{1.82}$$

$$T_o(r) = b_o r_a h_L^1(\alpha x_o r_a), \tag{1.83}$$

$$S_i(r) = a_i r_a j_L(\alpha x_i r_a) + \frac{q_i r_a^{L+1}}{\alpha^2(L+1)}, \tag{1.84}$$

$$S_o(r) = a_o r_a j_L(\alpha x_o r_a) - \frac{q_o r_a^{-L}}{\alpha^2 L}, \tag{1.85}$$

où a_i, b_i, q_i, a_o, b_o, q_o sont des constantes d'intégration. Les fonctions j_L et h_L^1 sont les formes sphériques des fonctions de Bessel et de Hankel du premier type d'ordre L. On remarque que les constantes b_i et b_o sont toujours liées à la direction azimutale, et qu'elles sont donc nulles dans des conditions axisymétriques.

Un bilan des contraintes à l'interface est écrit en utilisant le modèle de Bousinesq-Scriven, comprenant l'élasticité de Gibbs, et les viscosités surfaciques de cisaillement et de dilatation. Les conditions de continuité et le bilan des contraintes à l'interface aboutissent à un système de 7 équations qui peut s'écrire de manière matricielle :

$$\underline{S} \begin{pmatrix} \epsilon_{LM} \\ a_i \\ b_i \\ q_i \\ a_o \\ b_o \\ q_o \end{pmatrix} = \underline{0}, \tag{1.86}$$

où la matrice (7x7) $\underline{S}$ est connue. Lu & Apfel se basent sur le modèle de Boussinesq-Scriven. Cette matrice est fonction de quatre nombres sans dimension :

$$E_s = \frac{R_G T \Gamma_0}{\sigma_0}, \tag{1.87}$$

$$\beta_s = \frac{\epsilon_v}{\mu_i R}, \tag{1.88}$$

$$\beta_d = \frac{\kappa_v}{\mu_i R}, \tag{1.89}$$

$$\lambda = \frac{C_0}{\Lambda}\sqrt{\frac{D}{\omega_L}}, \quad \Lambda = \Gamma_0 \frac{\partial \Gamma}{\partial C_S}. \tag{1.90}$$

appelés respectivement le nombre d'élasticité surfacique, les nombres de viscosités de cisaillement et de dilatation surfaciques, et le nombre d'adsorption-désorption, qui est nul dans un cas où on néglige les transferts de tensioactifs entre les phases continues et l'interface, ce qui est le cas avec l'hypothèse des tensioactifs insolubles.

La solution non triviale de ce système impose que le déterminant de la matrice $\underline{S}$ soit nul. Vérifier cette condition permet de déterminer la constante α, qui contient la pulsation et le coefficient d'amortissement. Une fois connus, le système entier peut être résolu pour déterminer les 7 inconnues, ce qui permet de connaître aussi les champs de vitesse et de pression à tout instant dans les fluides, obtenus dans le cadre de cette théorie linéaire.

1.2.4.2 Oscillations forcées

Afin d'étudier expérimentalement les oscillations de gouttes, il est possible de lui imposer une déformation initiale et de la laisser osciller librement. Cependant, une différence de densité volumique peut induire un mouvement vertical dû à la gravité et influencer la dynamique des oscillations, comme cela a été observé par Abi Chebel et al. (2012) [2]. L'étude des oscillations forcées a donc été privilégiée pour déterminer les temps caractéristiques de la dynamique d'oscillations des gouttes, pulsations et coefficients d'amortissements des différents modes propres.

La goutte peut alors être représentée comme un oscillateur forcé vérifiant pour chaque mode d'ordre L :

$$\ddot{a_L} + 2\Omega_L \dot{a_L} + a_L = f\cos(\omega_f t). \tag{1.91}$$

La solution générale à cette équation s'écrit :

$$a_L(t) = \tilde{a_L} cos(\omega_f t + \phi_L), \tag{1.92}$$

$$\tilde{a_L} = \frac{f_L^{max}}{\sqrt{(\omega_L^2 - \omega_f^2)^2 + 4\beta_L \omega_L}}, \tag{1.93}$$

où f_L^{max} est l'amplitude du forçage imposé pour obtenir la résonance du mode d'ordre L pouvant être déterminé expérimentalement et ω_f la pulsation du forçage, l'amplitude maximale de déformation de la goutte étant obtenue dans le cas où ω_f correspond à la pulsation propre ω_L d'oscillation de la goutte.

Le premier dispositif expérimental est celui utilisé par Abi Chebel, Risso & Masbernat (2011) [3], De Paoli et al. (1992) [14], ou encore Vukasinovic et al. (2007) [80]. Ils consistent à attacher une goutte à un capillaire immergé, puis à effectuer des oscillations de forme, par exemple en faisant varier le volume de la goutte à la pulsation de forçage ω_f, à l'aide d'une membrane piézoélectrique. Une autre technique, utilisée dans [80], consiste à contracter et dilater un diaphragme à la pulsation de forçage, causant une translation verticale sinusoïdale du point d'attache de la goutte. Cependant, il existe dans ce cas un mode d'ordre $L = 1$ non nul, et les modes d'oscillations sont différents de ceux de l'oscillation libre. En revanche, les oscillations par variation de volume ont permis de retrouver les modes d'oscillation libre en étudiant les pulsations de résonance des différents modes. La figure 1.12 montre l'évolution de l'amplitude des différents modes en fonction de la pulsation de forçage. Les pulsations de résonance des différents modes forcés correspondent avec précision aux pulsations prévues par la théorie de Miller & Scriven [46] pour des oscillations libres. Le coefficient d'amortissement est alors obtenu en faisant correspondre le modèle donné par l'équation 1.93 et les données expérimentales. Cette méthode a permis de retrouver les valeurs théoriques de coefficients d'amortissement avec des erreurs maximales de

l'ordre de 20 % pour un système sans tensioactif. Pour une goutte de pétrole, cette méthode a mis en évidence une nette augmentation de la fréquence et de l'amortissement par rapport à une interface pure.

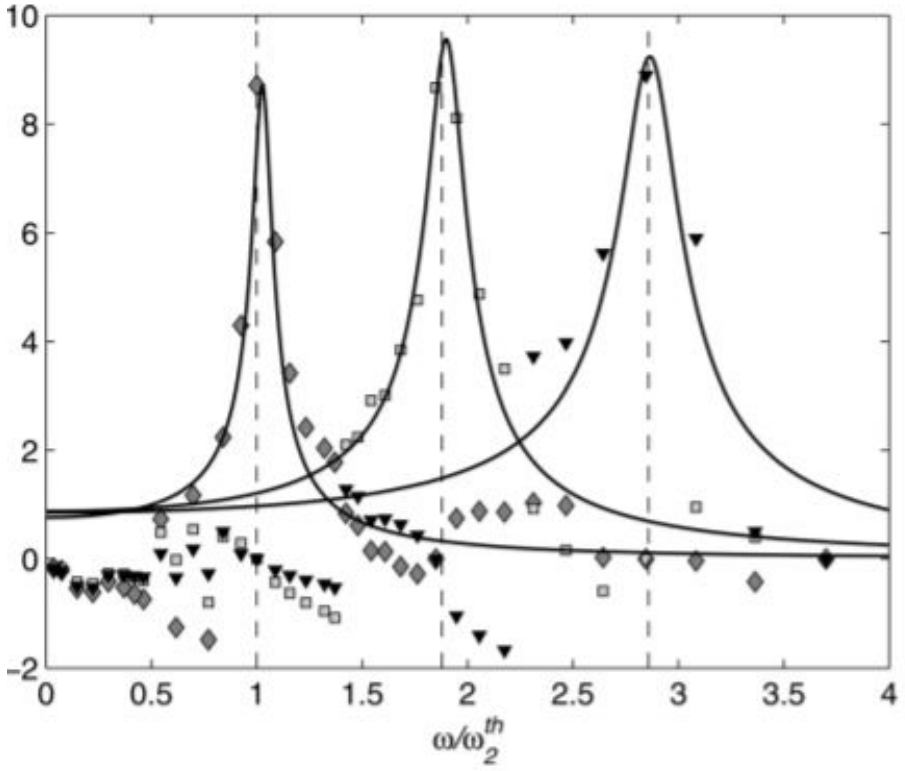


FIGURE 1.12: Amplitudes des modes $L = 2,\ 3,\ 4$, respectivement losanges, carrés et triangles, mesurés expérimentallement par oscillations forcées par variation de volume, en fonction de la fréquence de forçage. Les lignes discontinues verticales représentent les valeurs théoriques de ω_L données par la théorie de [46]. Goutte d'heptane dans de l'eau, diamètre de 4.19 mm. Figure extraite de [3].

Un autre dispositif expérimental consiste à faire léviter les gouttes à l'aide d'ondes acoustiques. Cette méthode présente comme avantage de ne pas déformer la goutte par un contact avec un solide. Ces ondes vont aussi avoir pour effet de générer des ondes de surface à l'interface de la goutte. Ce dispositif a été utilisé par Trinh et al. (1981) [76] et Tian et al. (1997) [74]. En mesurant les fréquences et coefficients d'amortissement associés au mode $L = 2$ d'oscillation pour plusieurs gouttes, ces derniers ont pu, en confrontant leurs résultats à la théorie de Lu & Apfel [43], déterminer des valeurs de l'élasticité de Gibbs et de la viscosité de surface de dilatation. Notons qu'ils ont supposé que la viscosité de cisaillement était négligeable par rapport à la viscosité de dilatation dans leur système.

1.2.5 Lien entre oscillations et rupture

Le modèle Taylor Analogy Breakup est à ce jour fréquemment utilisé pour prévoir la rupture des gouttes dans des écoulements turbulents. Il a été développé par O'Rourke & Amsden (1987) [50] et consiste à considérer les gouttes comme des oscillateurs forcés par la turbulence. Dans un esprit similaire, Risso & Fabre (1998) [57] ont couplé l'oscillateur décrivant l'interface aux forçage imposé par les fluctuations turbulentes dans le voisinage de l'interface pour prévoir la rupture d'une bulle au sein d'un écoulement turbulent. Ce modèle a été ensuite utilisé avec succès pour décrire la rupture dans une émulsion de gouttes d'heptane au sein d'un écoulement turbulent inhomogène par Galinat et al. (2007) [21]. La méthode consiste à mesurer expérimentalement le nombre de Weber turbulent instantané, et de l'injecter comme un terme de forçage dans l'équation 1.58, qui devient :

$$\ddot{\tilde{a_L}} + 2\Omega_L \dot{\tilde{a_L}} + \tilde{a_L} = We(t), \tag{1.94}$$

$$We(t) = \frac{2\rho_o \delta v(d)^2 R}{\sigma}, \tag{1.95}$$

où $\delta v(d)$ correspond à la fluctuation de vitesse à une distance d vue par la goutte à son échelle. La probabilité de rupture est estimée en résolvant cette équation en posant un critère de rupture sur une amplitude critique de déformation, prise de l'ordre de la taille initiale de la goutte. Pour résoudre cette équation, il apparaît évident que la fréquence et le coefficient d'amortissement doivent être connus, ce qui explique l'importance de les étudier et de comprendre leur évolution en fonction de la multitude de paramètres physiques pouvant être impliqués. En particulier, l'effet d'une rhéologie complexe d'interface, conférée par la présence de molécules tensioactives adsorbées, sur ces échelles de temps ω_L et β_L d'oscillation de la goutte mérite d'être étudié plus en profondeur.

1.2.6 Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à caractériser l'effet d'une rhéologie complexe d'interface sur la dynamique d'un milieu diphasique en écoulement. La description de l'interface doit alors réalisée de manière plus complexe qu'à travers une tension interfaciale constante, en prenant en compte (i) le nombre de molécules tensioactives adsorbées (qui peut varier en espace et en temps à cause des mécanismes de transfert avec les phases continues, mais aussi les mécanismes de transport le long de l'interface par la vitesse locale du fluide) qui jouent sur la valeur locale de la tension, mais aussi (ii) les propriétés élastiques et visqueuses générées par la présence de ces molécules à l'interface et qui y font apparaître des forces supplémentaires. Ces deux aspects, (i) thermodynamiques et (ii) rhéologiques, sont utiles pour caractériser le rôle de l'interface dans la dynamique des fluides environnants, où les conditions aux frontières entre les

phases sont modifiées par rapport au cas d'une interface propre. En particulier, nous allons examiner le problème des oscillations de forme d'une goutte soumise à une déformation, présenté dans la deuxième partie de ce chapitre, en étudiant la manière dont la présence de molécules tensioactives modifie les échelles de temps associées à la dynamique de l'interface (pulsation et coefficient d'amortissement). Ce problème possède une solution analytique, proposée par Lu & Apfel [43], sous certaines conditions restrictives : une faible amplitude d'oscillation permettant la linéarisation du problème, un effet de la pesanteur négligeable sur la dynamique des gouttes. Ce problème constituera le fil conducteur de cette thèse, sur lequel les simulations numériques effectuées s'appuieront.

Chapitre 2

Formulations physique et numérique

Les écoulements auxquels on s'intéresse dans cette thèse sont des écoulements diphasiques de fluides incompressibles et newtoniens, séparés par une interface qui sera représentée comme une surface bidimensionnelle, recouverte de tensioactifs insolubles. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les équations qui modélisent de tels écoulements, en nous intéressant d'abord aux équations de la mécanique des fluides des phases continues, puis aux phénomènes de transport et aux discontinuités qui peuvent exister à l'interface. Dans la seconde partie, nous verrons d'abord quelles méthodes numériques existent pour traiter ces problèmes, puis nous présenterons la méthode retenue dans cette thèse, basée sur les méthodes *Level Set* et *Ghost fluid* qui permettent de suivre l'interface et de prendre en compte les discontinuités. Au code d'origine, ne prenant pas en compte les tensioactifs, ont été ajoutés la résolution d'une équation de transport des tensioactifs, la prise en compte de sauts de contraintes normale et tangentielle causés par les tensioactifs. Cette étape est cruciale pour permettre d'étudier des phénomènes physiques en présence de ces molécules. Pour s'assurer que la modélisation numérique de ces phénomènes est correcte, on effectuera une série de tests en guise de validation. Les résultats de ces tests seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

2.1 Formulation physique

2.1.1 Équations résolues dans les phases continues

Les équations résolues sont les équations de Navier-Stokes pour des fluides incompressibles. A tout instant t et en tout point de l'espace $\mathbf{x}$ ayant pour vitesse

$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$, le champ de vitesse vérifie :

$$\rho(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}.\nabla)\mathbf{v}) = \nabla.\underline{\tau} + \rho\mathbf{g}, \tag{2.1}$$

$$\nabla.\mathbf{v} = 0, \tag{2.2}$$

où μ et ρ sont la viscosité dynamique et la densité volumique du fluide considéré. $\underline{\tau}$ est le tenseur des contraintes défini plus loin. Dans un repère cartésien, l'opérateur gradient s'exprime par $\nabla = [\partial/\partial x \;\; \partial/\partial y \;\; \partial/\partial z]^t$, où l'indice t indique la transposée du vecteur. Elles traduisent respectivement la conservation de la quantité de mouvement et la conservation de la masse. Lorsqu'on est en présence d'une inclusion d'un fluide dans un autre, on utilisera l'indice i pour se référer à une propriété du fluide interne et o pour le fluide externe.

Quand on raisonnera dans un plan qui contient l'interface, on pourra aussi utiliser le repère normal à l'interface ($\mathbf{n}$, $\mathbf{s}$, $\mathbf{s}'$). Les composantes normale et tangentielle de la vitesse de l'interface s'écriront dans ce repère : $\mathbf{v_n} = v_n\mathbf{n}$ et $\mathbf{v_{ss'}} = v_s\mathbf{s} + v_{s'}\mathbf{s}'$. On pourra aussi utiliser le gradient $\nabla = [\partial/\partial\mathbf{n} \;\; \partial/\partial\mathbf{s} \;\; \partial/\partial\mathbf{s}']^t$.

On définit le tenseur des taux de déformations :

$$\underline{\epsilon} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^t), \tag{2.3}$$

ainsi que le tenseur des contraintes :

$$\underline{\tau} = -P\underline{\mathbf{I}} + 2\mu\underline{\epsilon}, \tag{2.4}$$

où P représente le champ de pression, et $\underline{I}$ représente le tenseur identité.

On n'étudiera que des tensioactifs insolubles, ces derniers ne seront présents qu'à l'interface et non dans les phases continues. Il n'est donc pas nécessaire de définir une concentration volumique de solutés dans les phases fluides.

2.1.2 Conditions de raccordement à l'interface

L'interface sera considérée comme étant sans épaisseur, donc de dimension N dans un domaine de dimension N+1. Elle est le lieu de plusieurs phénomènes, notamment de discontinuités du tenseur des contraintes. La notation [.] représentera le saut d'une variable de part et d'autre de l'interface. En premier lieu, les discontinuités qui existent à cause de la différence de nature des deux phases en présence, de la viscosité et de la densité :

$$[\mu] = \mu_o - \mu_i, \tag{2.5}$$

$$[\rho] = \rho_o - \rho_i. \tag{2.6}$$

En l'absence d'échange de matière d'une phase à l'autre, la vitesse normale reste continue à travers l'interface. Cette condition s'écrit :

$$[\mathbf{v}].\mathbf{n} = 0. \tag{2.7}$$

Les forces visqueuses assurent le raccordement de la vitesse entre les deux phases, la composante tangentielle de la vitesse est donc elle aussi continue :

$$[\mathbf{v}].\mathbf{s} = 0, \tag{2.8}$$

$$[\mathbf{v}].\mathbf{s}' = 0. \tag{2.9}$$

Examinons maintenant les conditions de saut sur les dérivées des composantes de vitesse.

La vitesse à l'interface est commune au deux phases, son évolution le long de l'interface est donc continue et deux fois dérivable. Ceci implique en particulier, avec les écritures tensorielle et vectorielle :

$$[\nabla \mathbf{v}].\mathbf{s} = \mathbf{0}, \tag{2.10}$$

$$[\nabla \mathbf{v}].\mathbf{s}' = \mathbf{0}, \tag{2.11}$$

$$[\frac{\partial v_s}{\partial \mathbf{s}}] = [\frac{\partial v_{s'}}{\partial \mathbf{s}'}] = [\frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{s}}] = [\frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{s}'}] = 0. \tag{2.12}$$

Il découle de l'équation 2.2 :

$$[\nabla.\mathbf{v}] = \mathbf{s}.[\nabla \mathbf{v}].\mathbf{s} + \mathbf{s}'.[\nabla \mathbf{v}].\mathbf{s}' + \mathbf{n}.[\nabla \mathbf{v}].\mathbf{n} = 0, \tag{2.13}$$

et donc, comme les dérivées de la vitesse sont continues à travers l'interface suivant l'équation 2.12, on peut écrire :

$$\mathbf{n}.[\nabla \mathbf{v}].\mathbf{n} = 0, \tag{2.14}$$

$$[\frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}}] = 0. \tag{2.15}$$

Examinons à présent les sauts des contraintes normales et tangentielles à l'interface. On appellera $\mathbf{F_n} = F_n\mathbf{n}$ le saut des contraintes normales et $\mathbf{F_t} = F_s\mathbf{s} + F_{s'}\mathbf{s}'$ e saut des contraintes tangentielles.

$$[\mathbf{n}.\underline{\tau}.\mathbf{n}] = 2\sigma H + F_n, \tag{2.16}$$

$$[\mathbf{s}.\underline{\tau}.\mathbf{n}] = F_s. \tag{2.17}$$

$$[\mathbf{s}'.\underline{\tau}.\mathbf{n}] = F_{s'}. \tag{2.18}$$

Le saut des contraintes normales s'écrit en fonction de la tension de surface et de la courbure moyenne $\sigma(\mathbf{x}, t)$ et $H(\mathbf{x}, t)$. $\mathbf{F_n}$ et $\mathbf{F_t}$ représentent des sauts pouvant être dus à la présence de tensioactifs ou bien d'une viscosité de surface, qui viennent s'ajouter au saut de contraintes normales dû au saut de viscosité, qui existe déjà pour une interface propre.

— Pour une interface propre, on a $F_n = F_s = F_{s'} = 0$. Pour une inclusion au repos, l'équation 2.16 devient la loi de Laplace-Young sur le saut de pressions : $[P] = 2\sigma H$. Sur une interface mobile, l'équation 2.16 devient :

$$[P] = 2\sigma H - [2\mu \mathbf{n}.(\nabla \mathbf{v}).\mathbf{n}] \tag{2.19}$$

$$= 2\sigma H - 2[\mu \frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}}]. \tag{2.20}$$

En prenant en compte de l'équation 2.14, on peut sortir le terme de dérivée de la vitesse de l'interface projetée suivant le vecteur normal dans la direction normale du terme de saut et donc écrire :

$$[P] = 2\sigma H - 2[\mu] \frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}}. \tag{2.21}$$

— Pour une interface contaminée par des tensioactifs, mais sans viscosité de surface, la non-uniformité de la tension de surface génère un écoulement qui tend à uniformiser cette dernière. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Marangoni et est lié à un saut de contraintes tangentielles. Ainsi dans ce cas :

$$F_n = 0, \quad F_s = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{s}} \quad F_{s'} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{s'}}. \tag{2.22}$$

— Dans le cas d'une interface visqueuse, les sauts des contraintes sont nettement plus complexes. Ils s'expriment en fonction d'une viscosité de cisaillement ϵ_v et d'une viscosité de dilatation κ_v. Scriven (1960) [64] en donne l'expression analytique générale sous forme tensorielle :

$$\begin{aligned} \mathbf{F_n} + \mathbf{F_t} &= \nabla_s \sigma + (\kappa_v + \epsilon_v) \nabla_s (\nabla_s . \mathbf{u}) \\ &+ \epsilon_v [2K(\mathbf{u} - \mathbf{nn}.\mathbf{u}) + \mathbf{n} \times \nabla_s (\mathbf{n}.\nabla_s \times \mathbf{u}) + 2(\mathbf{n} \times \nabla_s \mathbf{n} \times \mathbf{n}).\nabla_s (\mathbf{n}.\mathbf{u})] \\ &+ \mathbf{n}[2H\sigma + 2H(\kappa_v + \epsilon_v)\nabla_s.\mathbf{u} - 2\epsilon_v (\mathbf{n} \times \nabla_s \mathbf{n} \times \mathbf{n}) : \nabla_s \mathbf{u}], \end{aligned} \tag{2.23}$$

où H et K représentent les courbures moyenne et gaussienne respectivement. Le symbole « : »représente une double contraction tensorielle. Cette expression sera développée en Chapitre 4.

En présence de molécules tensioactives adsorbées à l'interface, il existe un saut de contraintes tangentielles à la traversée de l'interface. La présence de

telles molécules est représentée par leur concentration surfacique $\Gamma(\mathbf{x}, t)$. Elles vont avoir un impact direct sur la tension de surface σ. De nombreuses lois ont été écrites sous forme d'équations d'état pour quantifier cet effet. On peut citer les équations de Langmuir ou de Henry qui sont les plus communes. Pour des concentrations nettement plus faibles que la quantité maximale pouvant être adsorbée à l'interface, on peut utiliser l'équation d'état de Henry, modèle analogue à celui du gaz parfait pour la pression, qui néglige toute interaction entre molécules tensioactives sur la surface. Elle s'exprime :

$$\sigma = \sigma_c - R_G T \Gamma, \tag{2.24}$$

où σ_c est la tension de surface de l'interface propre, $R_G = 8,314 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et T la température que l'on fixera à 293.15 K. Cette relation entre Γ et σ est à l'origine de la non-uniformité du profil de σ et de l'effet Marangoni à l'interface.

Les tensioactifs sont advectés le long de l'interface suivant une équation de transport exprimée par Levich (1962) [40] et Stone (1990) [69] :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s.(\Gamma \mathbf{v}) = D_s \nabla_s^2 \Gamma. \tag{2.25}$$

Cette équation peut inclure un terme source d'adsorption/désorption dans le cas où les tensioactifs sont solubles et présents dans les phases continues. Elle prend en compte la diffusion des tensioactifs sur l'interface. Or, nous ferons par la suite l'hypothèse d'un nombre de Peclet surfacique très élevé. Nous ne prendrons donc pas en compte cet effet dans cette équation et poserons $D_s = 0$.

Cette équation peut se développer ainsi en décomposant le vecteur vitesse par ses composantes normale et tangentielle :

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \mathbf{v_{ss'}}.\nabla_s \Gamma + v_n \mathbf{n}.\nabla_s \Gamma + \Gamma \nabla_s.\mathbf{v} = 0, \tag{2.26}$$

qui devient, avec $\mathbf{n}.\nabla_s \Gamma = 0$ et $\nabla_s.\mathbf{v} = \nabla.\mathbf{v} - \mathbf{n}.\nabla \mathbf{v}.\mathbf{n}$:

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \mathbf{v_{ss'}}.\nabla_\mathbf{s} \Gamma - \Gamma \frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}} = 0, \tag{2.27}$$

car $\nabla.\mathbf{v} = 0$. Le troisième terme représente la variation de la concentration en tensioactifs due à la variation locale de l'aire de l'interface. Par exemple, c'est ce terme seul qui gouverne la diminution de la concentration surfacique à l'interface d'une goutte sphérique en expansion.

2.2 Méthode numérique du code DIVA

Le code utilise une approche de type 1-fluide et une méthode *Level Set* pour représenter l'interface. La résolution des équations de Navier-Stokes se fait à

l'aide d'une méthode de projection qui ramène le problème à la résolution d'une équation de Poisson sur la pression, qui est effectuée à l'aide de la méthode des gradients conjugués. Les sauts sont pris en compte à l'aide d'une méthode *Ghost Fluid*, qui revient à prolonger artificiellement les valeurs discontinues à travers l'interface dans le but de les discrétiser correctement. Dans ce chapitre nous verrons en détail l'implémentation de ces méthodes dans le code DIVA.

2.2.1 État de l'art de la modélisation numériques des interfaces en présence de tensioactifs

Les effets des tensioactifs sur les interfaces entre les fluides ont été étudiés numériquement dans des configurations diverses au cours des 30 dernières années. Les premières études concernaient des écoulements dans le régime de Stokes. Elles concernaient l'effet Marangoni, avec prise en compte ou non de l'adsorption/désorption des tensioactifs. Dès 1989, Stone & Leal [70] utilisent une méthode d'intégrales de frontière, ou *boundary integral method (BIM)* pour simuler la déformation et la rupture d'une goutte en présence de tensioactifs insolubles et en écoulement de Stokes. Elle consiste à calculer directement la vitesse interfaciale à partir de l'intégration des conditions aux limites sur l'interface, équivalentes aux équations 2.16 et 2.17, avec $\mathbf{F_t} = -\nabla_s \sigma$ et $\mathbf{F_n} = \mathbf{0}$. Cette méthode permet de prendre en compte l'effet Marangoni sur une interface libre, mais uniquement pour de petites déformations. Toujours en écoulement de Stokes, He et al. (1991) [26] utilisent des *uniform retardation schemes* pour simuler l'impact de tensioactifs solubles sur le mouvement d'ascension d'une goutte. L'effet Marangoni y est généré par la désorption à l'interface et non par le transport convectif ou diffusif des tensioactifs. Ensuite, la déformation de gouttes dans un écoulement de Poiseuille dans un tube a été étudiée par Borhan & Mao (1992) [5] par une méthode *BIM*, similaire à celle de Milliken et al. (1993) [47] qui considère une équation d'état non linéaire entre la tension de surface et la concentration surfacique en tensioactifs. Cette méthode a permis de généraliser les résultats de Stone & Leal (1989) [70] pour des gouttes visqueuses et des tensioactifs insolubles. La même méthode est utilisée par Eggleton & Stebe (1998) [17] qui considèrent en plus les effets de solubilité des tensioactifs.

En 1996, Bel Fdhila & Duineveld [4] résolvent les équations de Navier Stokes complètes par la méthode des différences finies pour étudier l'ascension de gouttes sphériques à grands nombres de Reynolds et de Peclet. Ils observent une évolution non uniforme du maximum de gradient de concentration à l'interface en fonction de l'angle de contamination. Cuenot et al. (1997) [12] ont étudié eux aussi les effets des tensioactifs solubles sur une goutte en translation pour des nombres de Reynolds de l'ordre de 100. En 2000, Nekovee & al. [49] et Chen et al. [11] ajoutent les effets des tensioactifs dans un code utilisant la méthode dite de

Lattice-Boltzman. Cette méthode sera utilisée plus tard par Skartlien, Sollum & Schuman (2013) [68] afin de modéliser la rupture de gouttes dans une forte turbulence. Drumright-Clarke & Renardy (2003) [15] étudient ensuite un cas similaire à celui de Stone & Leal [70] en ajoutant les effets de l'inertie. Ils utilisent pour cela une méthode *Volume-of-Fluid (VOF)* et ajoutent l'effet Marangoni à l'aide d'une fonction de Dirac, comme terme source surfacique dans les équations de Navier-Stokes. La méthode *VOF* est réutilisée par James & Lowengrub (2004) [29] pour l'étude de plusieurs types d'écoulements en présence de tensioactifs insolubles. Parallèlement, Xu & Zhao (2003) [82] emploient la méthode *Level Set* pour résoudre des équations différentielles partielles sur une interface déformable. Cette étude aboutira à la première utilisation de la méthode *Level Set* par Xu et al. (2005) [81] pour résoudre les équations de transports de tensioactifs sur l'interface. Les sauts de contraintes sont pris en comptes à l'aide de la méthode *immersed interface*, telle qu'elle avait été developpée par Leveque & Li (1994) [39]. Plus tard, Muradoglu & Tryggvason (2008) [48] utilisent une méthode lagrangienne de suivi d'interface (*Front-tracking*), et prennent en compte les conditions des sauts de contrainte avec un maillage eulérien à l'aide d'une fonction de Dirac lissée pour prendre en compte l'effet Marangoni. Plus récemment la méthode *Level Set* a aussi été utilisée avec des maillages adaptatifs, entre autre par Teigen et al. (2009) [73] et Cleret de Langavant et al. (2017) [9] pour étudier la déformation et la rupture des gouttes.

La méthode *Ghost Fluid* a été peu utilisée pour traiter les discontinuités à l'interface liées à la présence des tensioactifs, même si on peut citer les travaux de Hayashi & Tomiyama [25] (2012) et Ervik et al. (2014) [18]. Dans cette thèse, nous utiliserons une approche eulérienne, la méthode Level-Set, afin de capturer l'interface sur un maillage fixe et nous l'associerons à une méthode *Ghost Fluid* afin de traiter numériquement les sauts de contraintes normales et tangentielles 2.16, 2.17 et 2.18. En particulier, nous utiliserons une formulation de la méthode *Ghost Fluid* qui sera efficace pour traiter des cas où les contraintes $\mathbf{F_n}$ et $\mathbf{F_t}$ sont importantes. Dans les sections suivantes, nous présenterons les détails de cette méthode numérique.

2.2.2 La méthode de projection

La résolution des équations de Navier-Stokes est réalisée en passant par une vitesse de projection qui permettra de découpler le calcul de la pression de celui de la vitesse. La divergence du champ de vitesse de projection $\mathbf{v}^*$ est non nulle. Écrivons l'équation de Navier-Stoke 2.1 discrétisée en temps, sans la gravité et en écrivant le terme visqueux explicitement :

$$\frac{\mathbf{v}^{n+1}-\mathbf{v}^n}{\Delta t}+(\mathbf{v}^n.\nabla)\mathbf{v}^n=-\frac{1}{\rho}\nabla P^{n+1}+\frac{\nabla.(2\mu\underline{\epsilon}^n)}{\rho}. \tag{2.28}$$

Dans cette équation à l'instant n, les variables inconnues sont donc v^{n+1} et P^{n+1}. On crée à partir des termes explicites de cette équation la vitesse de projection, connue dans tout le domaine au temps n :

$$\mathbf{v}^* = \mathbf{v}^n - \Delta t \left((\mathbf{v}^n.\nabla)\mathbf{v}^n - \frac{\nabla.(2\mu\underline{\epsilon}^n)}{\rho} \right). \tag{2.29}$$

En combinant les équations 2.28 et 2.29, on peut alors écrire l'équation de Poisson sur la pression :

$$\nabla.\frac{\nabla P^{n+1}}{\rho} = \frac{\nabla.\mathbf{v}^*}{\Delta t} \tag{2.30}$$

Le champ de pression est alors numériquement calculé à l'aide de la méthode du gradient conjugué préconditionné. Une fois connu, il permet de calculer le champ de vitesse $\mathbf{V}^{n+1}$ en écrivant l'étape de correction suivante à l'aide de l'équation 2.28 :

$$\mathbf{v}^{n+1} = \mathbf{v}^* - \frac{\Delta t}{\rho}\nabla P^{n+1}. \tag{2.31}$$

Ainsi en découplant pression et vitesse, on peut résoudre les équations de Navier-Stokes en vérifiant les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement.

2.2.3 La méthode *Level Set*

Cette méthode permet de modéliser une interface mobile et déformable dans un maillage cartésien fixe à l'aide d'une fonction appellée fonction *Level Set* :

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \pm d(\mathbf{x} \mid \text{interface}), \tag{2.32}$$

définie comme la distance signée entre tout point du domaine $\mathbf{x}$ et l'interface. Ainsi par défaut, la position de l'interface est toujours connue et se situe en l'iso-ϕ ayant pour valeur $\phi = 0$. Le transport et la déformation de l'interface sont résolus dans le temps avec l'équation suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v}.\nabla\phi = 0. \tag{2.33}$$

Après la résolution de cette équation les lignes de niveau peuvent se resserer ou s'étaler à cause de la présence de zones de cisaillement ou d'étirement dans le champ de vitesse. Elles perdent alors leurs propriétés de fonction distance. La méthode *Level Set* requiert donc une étape de redistanciation, mise au point par Sussman et al. (1994) [71], à chaque itération en temps qui consiste à résoudre sur un temps fictif τ :

$$\frac{\partial d}{\partial \tau} + sgn(\phi)(1 - |\nabla d|) = 0, \tag{2.34}$$

avec pour condition initiale sur d :

$$d(\mathbf{x}, t, \tau = 0) = \phi(\mathbf{x}, t). \tag{2.35}$$

La fonction sgn est lissée comme suit :

$$sgn(\phi) = \begin{cases} -1 \text{ si } \phi < -dx \\ \frac{\phi}{\sqrt{\phi^2 + dx^2}} \text{ si } |\phi| \leq dx \\ 1 \text{ si } \phi > dx \end{cases} \tag{2.36}$$

Ainsi lorsque le régime permanent est atteint sur le temps fictif, après en général 2 itérations, la ligne de niveau $\phi = 0$ n'aura pas bougé, tandis que dans tout l'espace la fonction *Level Set* vérifiera $|\nabla d| = 1$, ce qui est nécessaire pour une fonction distance.

Un autre avantage de cette formulation est qu'elle permet de définir simplement les propriétés géométriques de l'interface, le vecteur normal $\mathbf{n}$ ainsi que la courbure principale H :

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla \phi}{\|\nabla \phi\|} \tag{2.37}$$

$$H = \frac{1}{2} \nabla . \mathbf{n}. \tag{2.38}$$

Un calcul précis de ϕ à tout instant est donc nécessaire et suffisant afin de connaître à la fois la position de l'interface et toutes ses propriétés géométriques.

La méthode *Level Set* a été developppée et présentée dans l'article Osher & Sethian (1988) [51]. Elle est née du besoin de résoudre les équations de Hamilton-Jacobi dans des problèmes où un front se propage à une vitesse dépendant de la courbure locale du front. À l'origine, elle était destinée à résoudre des problèmes physiques tels que la cristallogénèse, ou encore la propagation d'un front de flamme. Plus tard, Sussman et al. (1994) [71] utilisent une approche *Level Set* pour la simulation d'écoulements multiphasiques. Ils développent l'algorithme de réinitialisation de la fonction *Level Set*. Ils remarquent la facilité de la généralisation du code à des calculs à trois dimensions, du fait du caractère eulérien de la méthode et de l'invariance du maillage dans le temps. Après avoir pris en compte les effets de la tension de surface, ils ont pu simuler des phénomènes de rupture, coalescence, dilatation ou contraction de gouttes. L'évolution de la forme d'une bulle d'air en ascension dans de l'eau a donné des résultats comparables aux expériences. Cependant, ils observent qu'avec des maillages trop grossiers, des pertes de masse très importantes avaient lieu et faussaient complètement les simulations.
Actuellement, les recherches sur la méthode *Level Set* visent à améliorer la

résolution de l'équation de transport afin de supprimer l'étape de réinitialisation de la fonction *Level Set*.

Cependant cette méthode possède aussi ses contraintes. En effet, un champ de vitesse sous-résolu peut entraîner des pertes de masse importantes sans signification physique. Il est donc nécessaire d'utiliser des schémas de discrétisation spatiale et temporelle suffisamment précis pour résoudre correctement les équations.

2.2.4 Schémas de discrétisation pour la résolution d'équations hyperboliques

Les équations d'advection de l'interface et de redistanciation dans les méthode *Level Set* ou *VOF* (équations 2.33, 2.34) sont des équations dites hyperboliques. C'est à dire qu'elles sont liées à un modèle d'évolution conservatif et que leur solution a des propriétés ondulatoires. L'exemple le plus connu d'une équation hyperbolique est l'équation d'onde pour une fonction scalaire f.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - c^2 \Delta f = 0. \tag{2.39}$$

Les solutions de ce type d'équations ont tendance à développer des discontinuités, même si les conditions initiales ne présentent pas de gradients importants. Ce phénomène est mis en évidence entre autre par Sethian (2001) [65]. Or, les schémas classiques de discrétisation ne sont pas capables de capturer correctement les discontinuités ou forts gradients. Des discrétisations spatiales et temporelles performantes doivent alors être utilisées.

Des études concernant différents schémas de discrétisation ont été effectuées pendant les dernières décenies. Dans Shu & Osher (1988) [67], un schéma robuste de discrétisation spatiale appelé *Essentially Non Oscillatory* (ENO) a été proposé. Cette première étude montre l'efficacité du schéma pour la résolution de chocs, mais montre des lacunes dans la résolution des discontinuités de contact. Plus tard, Jiang et al. (1994) [30] améliorent ce schéma jusqu'à l'ordre 5 pour simuler des écoulements compressibles complexes en présence de nombreux chocs. Les discontinuités de contact sont désormais mieux résolues. De plus, à cet ordre, la diffusion numérique a peu d'impact. Le schéma qui en découle, appelé *Weighted Essentially Non Oscillatory* (WENO), est un des plus performants en terme de robustesse et de précision.

Les études susmentionnées ont montré de bons résultats pour la résolution d'équations hyperboliques avec un schéma de discrétisation en temps de type *Runge-Kutta* d'ordre 2 (RK2). Osher & Sethian (1988) [51] montrent que cette méthode est efficace pour résoudre l'évolution de la propagation d'un front. D'autres schémas ont été testés, tels que les différenciations d'Euler explicite,

d'Addam Bashforth ou de Runge-Kutta d'ordres plus élevés, mais le schéma RK2 assure de bons résultats avec un très bon compromis entre stabilité et précision.

2.2.5 Gestion des sauts par la méthode *Ghost Fluid*

Dans la section 2.1.2, nous avons discuté de la discontinuité de certaines variables le long de l'interface. Ces discontinuités posent problème pour la discrétisation à proximité de l'interface. Dans cette section, nous verrons comment ce problème est traité dans le code.

Le code emploie la méthode *Ghost Fluid* pour modéliser les effets des discontinuités à travers l'interface. Elle a été developpée par Fedkiw et al. (1999) [19] pour simuler des écoulements compressibles non visqueux. Plus tard, la méthode a été adaptée pour prendre en compte les effets visqueux et capillaires dans des écoulements incompressibles par Kang et al. (2000) [31]. Le but de cette méthode était de représenter correctement les discontinuités sans avoir à les lisser. En effet, le lissage force à rendre continue la solution de l'équation de Poisson, et peut créer des problèmes comme une diffusion de l'interface et l'apparition d'oscillations non physiques dans la solution. La méthode *Ghost Fluid* permet d'éviter ce lissage tout en discrétisant proprement les dérivées à proximité de l'interface.

2.2.5.1 Concept de *Ghost Fluid*

Le terme de *Ghost Fluid* a été utilisé par la première fois dans Fedkiw et al. (1999) [19] pour faire référence à des valeurs fantômes liées à l'autre fluide et n'ayant donc pas de réelle signification physique dans le fluide considéré. Prenons l'exemple d'une fonction scalaire discrète $f(x)$. La fonction f subit un saut à l'interface $[f] = f^+ - f^-$ où f^- et f^+ sont les valeurs de la fonction à gauche et à droite de l'interface. On peut donc écrire une forme généralisée de la fonction f sous la forme :

$$f(\phi) = f^- - (f^- - f^+)H(\phi) \tag{2.40}$$

On peut aussi la différencier :

$$\nabla f = \nabla f^- + \nabla(f^+ - f^-)H(\phi) + (f^+ - f^-)\delta(\phi). \tag{2.41}$$

Comme il a été dit auparavant, il est ainsi possible d'utiliser des approximations numériques des fonctions Dirac et Heaviside :

$$\delta(\phi) = \begin{cases} 0 \text{ si } \phi < -\epsilon_0 \\ \frac{1}{2\epsilon_0}\left(1 + \cos(\frac{\pi\phi}{\epsilon_0})\right) \text{ si } |\phi| \leq \epsilon_0 \\ 1 \text{ si } \phi > \epsilon_0 \end{cases} \tag{2.42}$$

$$H(\phi) = \begin{cases} 0 \text{ si } \phi < -\epsilon_0 \\ \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\phi}{\epsilon_0} + \frac{1}{\pi}\sin(\frac{\pi\phi}{\epsilon_0})\right) \text{ si } |\phi| \leq \epsilon_0 \\ 0 \text{ si } \phi > \epsilon_0 \end{cases} \tag{2.43}$$

où ϵ_0 est un paramètre de lissage dont la valeur est comprise entre Δx le pas d'espace et $2\Delta x$. Cependant, cette solution n'est pas optimale. On préfèrera donc utiliser la méthode *Ghost Fluid*.

On souhaite maintenant différencier cette fonction à proximité de l'interface. On suppose que la valeur du saut $[f]$ est connue. Grâce à la méthode *Level Set*, on peut connaître la position de l'interface. Supposons qu'elle soit localisée entre les points i et $i+1$. Alors en discrétisant à proximité de l'interface avec un schéma centré de premier ordre, on peut écrire :

$$\frac{\partial f}{\partial x}|_i = \frac{f^+_{i+1} - f^-_{i-1}}{\Delta x}. \tag{2.44}$$

En l'écrivant ainsi, la dérivée de f ne peut pas être correctement estimée, à cause du saut $[f]$. On va créer une valeur fantôme $\widehat{f}^-_{i+1}$ de f^+_{i+1} en retranchant le saut de f à l'interface, ce qui permet d'extrapoler continûment f :

$$\widehat{f}^-_{i+1} = f^+_{i+1} - [f]. \tag{2.45}$$

On peut aussi créer de manière symétrique la fonction fantôme à gauche :

$$\widehat{f}^+_i = f^-_i + [f]. \tag{2.46}$$

Ces points sont représentés dans la figure 2.1. On peut voir que la fonction f prolongée est continue à l'interface et devient donc différentiable. On peut alors calculer la dérivée ainsi :

$$\frac{\partial f}{\partial x}|_i = \frac{\widehat{f}^-_{i+1} - f^-_{i-1}}{\Delta x}, \qquad \frac{\partial f}{\partial x}|_{i+1} = \frac{f^+_{i+2} - \widehat{f}^+_i}{\Delta x}. \tag{2.47}$$

2.2.5.2 Différenciation de la pression pour la résolution de l'équation de Poisson

La résolution de l'équation de Poisson 2.30 nécessite de discrétiser l'opérateur laplacien pour la pression. La méthode *Level Set* couplée à la méthode *Ghost Fluid* permet de calculer précisément les sauts pour différencier proprement la pression. L'équation 2.21 nous permet d'écrire le saut de la pression comme une fonction $a(\mathbf{x}, t)$ définie dans tout le domaine et égale en tout point à :

$$a(\mathbf{x}, t) = 2\sigma H - 2[\mu \frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}}], \tag{2.48}$$

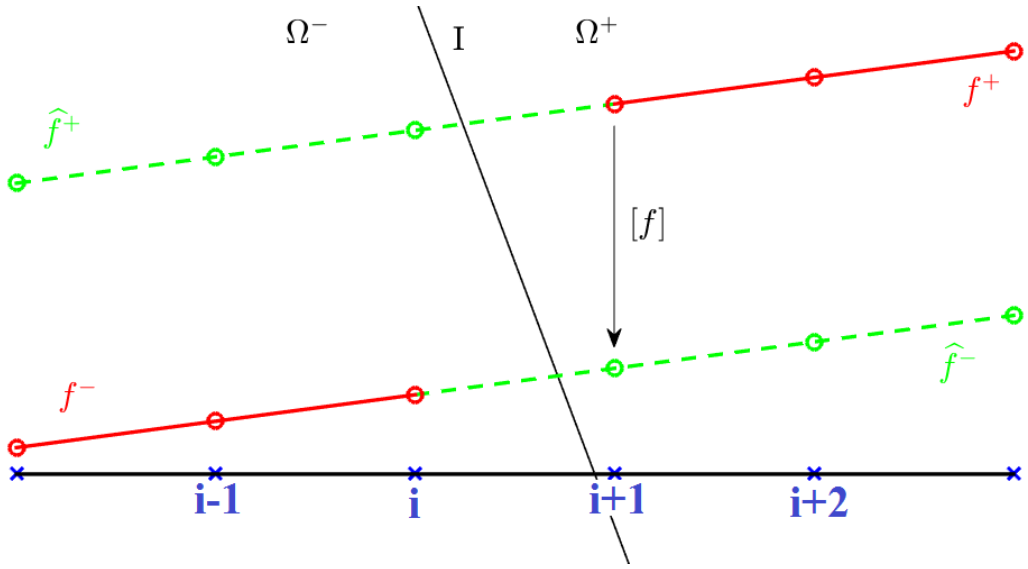


FIGURE 2.1: Représentation de la fonction discontinue f et de ses prolongations au delà de l'interface.

qui est facile à calculer, σ et H étant des valeurs étendues connues dans l'ensemble du domaine de calcul. Nous verrons dans la section 2.2.6 comment est effectuée l'extension de σ. Il reste encore à approximer ce saut de pression sur l'interface. Dans le cas où l'interface est repérée dans l'espace entre les points i et $i+1$, le saut est estimé ainsi sur l'interface :

$$a_I = \frac{a_i|\phi_{i+1}| + a_{i+1}|\phi_i|}{|\phi_i| + |\phi_{i+1}|}. \tag{2.49}$$

Une fois ce saut connu, la discrétisation des dérivées secondes qui apparaissent dans le laplacien de la pression est disponible grâce aux équations 2.45, 2.46, 2.47 :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}|i = \frac{P_{i+1} - 2P_i + P_{i-1} - a_I}{\Delta x^2}. \tag{2.50}$$

Cette équation peut être adaptée pour écrire les dérivées du second ordre dans les deux autres directions du domaine.

2.2.5.3 Différenciation du terme visqueux

La différenciation du terme visqueux de l'équation 2.1 ou 2.28 pose aussi un problème. Les premiers à avoir effectué des simulations numériques d'écoulements diphasiques avec les méthodes *Level Set* et *Ghost Fluid* sont Kang et al. (2000) [31], ajoutant les effets de la viscosité et de l'interface à l'étude de Fedkiw et al. (1999) [19]. Le terme visqueux qui va poser problème s'écrit $\nabla.(2\mu\underline{\epsilon})$. Dans les phases continues, μ est uniforme. Le terme visqueux s'exprime alors simplement à l'aide de l'opérateur laplacien :

$$\nabla.(2\mu\underline{\epsilon}) = 2\mu\Delta\mathbf{v} = \left\{ \begin{array}{l} 2\mu\frac{u_{xx}+u_{yy}+u_{zz}}{\rho} \\ 2\mu\frac{v_{xx}+v_{yy}+v_{zz}}{\rho} \\ 2\mu\frac{w_{xx}+w_{yy}+w_{zz}}{\rho} \end{array} \right\}, \tag{2.51}$$

où la notation u_{xx} fait référence à la dérivée seconde de la composante u suivant la direction $\mathbf{e_x}$, et la vitesse s'exprime $\mathbf{v} = [u,\ v,\ w]^t$. Cependant, à proximité de l'interface, la discrétisation des termes de type $\frac{\partial}{\partial x}(\mu u_x)$ pose problème, et l'équation 2.51 n'est pas utilisable en l'état. Cette méthode s'appuie sur l'expression analytique du saut de la variable $[\mu u_x]$ afin de pouvoir estimer la valeur fantôme : $\widehat{(\mu u_x|_{i-1})}$ et écrire :

$$\mu u_{xx}|_i = \frac{\mu u_x|_{i+1} - \widehat{(\mu u_x|_{i-1})}}{2\Delta x} \tag{2.52}$$

Kang et al. (2000) [31] donne une expression analytique de ce saut en fonction de variables continues uniquement :

$$\begin{aligned} J = ([\mu\nabla\mathbf{v}]) = [\mu] \begin{pmatrix} \nabla u \\ \nabla v \\ \nabla w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{s} \\ \mathbf{s'} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{s} \\ \mathbf{s'} \end{pmatrix} + [\mu]\mathbf{nn} \begin{pmatrix} \nabla u \\ \nabla v \\ \nabla w \end{pmatrix} \mathbf{nn} \\ - [\mu] \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{s} \\ \mathbf{s'} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{s} \\ \mathbf{s'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla u \\ \nabla v \\ \nabla w \end{pmatrix}^T \mathbf{nn} - F_s\mathbf{s}\otimes\mathbf{n} - F_{s'}\mathbf{s'}\otimes\mathbf{n}, \end{aligned} \tag{2.53}$$

dans un repère orthonormé $(\mathbf{n},\ \mathbf{s},\ \mathbf{s'})$. Pour une interface propre, seuls les trois premiers termes sont présents, comme c'est le cas dans l'article de Kang et al. (2000). Ces termes mettent en évidence que le saut de contraintes pour une interface propre n'est lié qu'au saut de viscosités des fluides. Dans le cas d'une interface contaminée, nous avons ajouté les sauts liés à la présence des tensioactifs suivant les expressions 2.22 et 2.23.

Supposons alors que l'interface soit localisée entre les points $i-1$ et i, autrement dit que $\phi_{i-1} < 0 < \phi_i$. On estime la position de l'interface en sous maille :

$$\alpha = \frac{|\phi_{i-1}|}{|\phi_{i-1}| + |\phi_i|}. \tag{2.54}$$

On estime alors la valeur de la matrice de saut J en les points $i-1$ et i, puis on calcule la valeur du saut à l'interface :

$$J_{int} = \alpha J_i + (1-\alpha)J_{i-1}. \tag{2.55}$$

Mathématiquement, la condition de saut peut être exprimée en utilisant le point situé sur l'interface entre les nœuds de calcul $i-1$ et i, de vitesse notée u_{int} :

$$\mu^+(\frac{u_i - u_{int}}{(1-\alpha)\Delta x}) - \mu^-(\frac{u_{int} - u_{i-1}}{\alpha \Delta x}) = J_{int}, \tag{2.56}$$

où μ^+ et μ^- sont les valeurs de la viscosité respectivement à gauche et à droite de l'interface. La valeur de u_{int} n'étant pas connue, car elle n'est pas localisée en un point du maillage, on déduit son expression de l'équation 2.56 :

$$u_{int} = \frac{\mu^+ u_i \alpha + \mu^- u_{i-1}(1-\alpha) - J_{int}\alpha(1-\alpha)\Delta x}{\mu^+\alpha + \mu^-(1-\alpha)}. \tag{2.57}$$

Numériquement, nous utilisons alors la valeur fantôme suivante pour $\mu u_x|_{i-1}$, qui nous sert à discrétiser les dérivées secondes du terme visqueux selon 2.52 :

$$\widehat{(\mu u_x|_{i-1})} = \mu^+ \frac{u_i - u_{int}}{(1-\alpha)\Delta x} = \widehat{\mu}\frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x} + \frac{\widehat{\mu} J_{int}\alpha}{\mu^-}, \tag{2.58}$$

avec :

$$\widehat{\mu} = \frac{\mu^+\mu^-}{\mu^+\alpha + \mu^-(1-\alpha)}. \tag{2.59}$$

La modification de l'expression du saut J expliquée ci-dessus permet ainsi de traiter numériquement les discontinuités des contraintes visqueuses tangentielles et normales qui apparaissent dans le cas d'une interface couverte par des tensio-actifs. La résolution des équations de Navier-Stokes par méthode de projection, couplée à cette méthode de traitement numérique du terme visqueux, est résumée dans Lalanne et al. (2015) [36]. Cette méthode, appelée *Ghost-Fluid Primitive Viscous Method*, peut alors être résumée par les étapes suivantes :

— Le calcul de la vitesse de projection :

$$\mathbf{v}^* = \mathbf{v}^n - \Delta t \left((\mathbf{v}^n.\nabla)\mathbf{v}^n - \frac{\mu \Delta \mathbf{v}^n}{\rho^{n+1}} + \mathbf{g} \right). \tag{2.60}$$

Le terme visqueux est estimé numériquement dans le code par :

$$\mu\Delta\mathbf{v} \equiv \nabla.(\mu\nabla\mathbf{v}) - [\mu\nabla\mathbf{v}]\,\delta(\phi), \tag{2.61}$$

où le terme de saut est lié à la matrice de sauts J décrite plus haut.

— On résout ensuite l'équation de Poisson en présence d'un saut de pression connu :

$$\begin{cases} \nabla.(\frac{\nabla P^{n+1}}{\rho^{n+1}}) = \frac{\nabla.\mathbf{v}^*}{\Delta t} \\ \\ [P^{n+1}] = 2\sigma H + 2[\mu]\frac{\partial \mathbf{v_n}}{\partial \mathbf{n}} + F_n \end{cases} \tag{2.62}$$

Le saut de pression est pris en compte à travers la méthode *Ghost Fluid* décrite à la section précédente.

— Pour finir on corrige le champ de vitesse, et on retranche le saut qui a été pris en compte à l'étape précédente.

$$\mathbf{v}^{n+1} = \mathbf{v}^* - \frac{\Delta t}{\rho^{n+1}} \left(\nabla P^{n+1} + (-2\sigma H + 2[\mu] \frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}}) \delta(\phi) \right) \tag{2.63}$$

2.2.6 Résolution de l'équation de transport de Γ

La variation de concentration en tensioactifs liée au champ de vitesse ou à la déformation de l'interface est régie par l'équation 2.27. Cependant, la méthode *Level Set* nécessite un traitement numérique adapté car l'interface y est décrite implicitement. En effet, il n'existe pas de point sur l'interface qui puisse être utilisé pour définir Γ ou pour une différenciation spatiale. Xu & Zhao (2003) [82] décrivent une méthode permettant d'étendre une quantité scalaire définie sur une interface en dehors de celle-ci. Une fois la quantité scalaire définie sur les points du maillage, la discrétisation devient possible. Le calcul du champ de concentration surfacique étendu, $\widehat{\Gamma}$ de l'interface se fait en résolvant, sur un temps fictif τ, l'équation suivante avec sa condition initiale :

$$\begin{cases} \frac{\partial \widehat{\Gamma}}{\partial \tau} + sgn(\phi)\mathbf{n}.\nabla\widehat{\Gamma} = 0 \\ \widehat{\Gamma}(\mathbf{x}, \tau = 0) = \Gamma(\mathbf{x}, t) \end{cases} \tag{2.64}$$

Une fois le régime permanent atteint, on a l'égalité $\mathbf{n}.\nabla\widehat{\Gamma} = 0$ dans tout le domaine d'extension. Autrement dit, Γ est extrapolé dans la direction normale sans posséder de gradient dans cette direction. Le $\widehat{\Gamma}$ extrapolé devient alors le champ de concentration surfacique pour l'itération suivante. Dans le but d'évaluer les termes de sauts, qui nécessitent de connaître la tension de surface ou le gradient surfacique de Γ sur l'interface, on projette ensuite les valeurs des mailles voisines de l'interface sur celles-ci, par une relation du type de 2.49 comme proposé par Kang et al. (2000) [31].

L'équation 2.64 est résolue avec précision en utilisant les mêmes schémas de discrétisation que pour le calcul du transport de l'interface : on utilise une discrétisation de type WENO d'ordre 5 pour la différenciation spatiale, et de type RK2 pour la discrétisation temporelle. Étant donné que la fonction Γ n'est définie que sur l'interface, il n'est pas nécessaire d'effectuer l'extrapolation sur tout le domaine. On résout donc l'équation 2.64 sur un domaine restreint suffisamment grand pour permettre une discrétisation de type WENO à proximité de l'interface. En l'occurrence, le modèle WENO nécessite de connaître les 3 points en amont, et les 3 points en aval du point où à lieu la discrétisation. Le domaine étendu est donc l'ensemble des points vérifiant $|\phi(\mathbf{x}, t)| \leq 4 \max(dx, dz)$.

Ensuite, l'équation 2.27 de transport de Γ est résolue à partir de la grandeur $\widehat{\Gamma}$. La discrétisation de cette équation se fait à l'aide du schéma WENO d'ordre 5 pour le terme advectif, et d'un schéma centré d'ordre 2 pour le terme $\frac{\partial v_n}{\partial \mathbf{n}}$.

2.3 Validations numériques à partir de cas élémentaires

Dans cette partie nous étudions deux cas tests dans le but de valider la résolution numérique de l'équation de transport avec extension de l'interface, et l'ajout de contraintes tangentielles surfaciques par la méthode *GFM*. Le premier cas est celui d'une interface circulaire en présence d'un profil de concentration non-uniforme. On vérifiera la conservation de ce profil lorsque l'interface est en rotation et en expansion. Le second cas est celui de la migration d'une goutte soumise à un gradient de tension de surface uniforme et imposé dans tout le domaine.

2.3.1 Transport d'un profil non uniforme de tensioactifs sur une interface en rotation et expansion

Le premier cas test se concentre sur l'équation de transport des tensioactifs. L'équation 2.27 n'étant pas résolue directement sur l'interface mais dans un domaine étendu, on veut s'assurer que le transport des tensioactifs s'effectue correctement lorsque l'interface est en mouvement, ou qu'elle se déforme.

Nous allons donc étudier une interface plane circulaire dans un plan défini par les coordonnées polaires (r, θ). L'écoulement est imposé et ne sera donc pas résolu numériquement. Il n'y a donc pas d'effets visqueux, inertiels ou bien de tension de surface pris en compte. A partir du champ de vitesse imposé, on résoudra seulement l'équation de transport de la fonction *Level Set* 2.33, puis celle de transport des tensioactifs 2.26. L'interface circulaire est placée au centre d'un domaine carré. Le champ de vitesse imposé est le suivant :

$$\mathbf{v}(r, \theta) = \frac{Q}{r}\mathbf{e_r} + \omega \mathbf{e}_\theta, \tag{2.65}$$

où Q correspond à un débit ($\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$) issu du point source situé en $r = 0$, ω est la vitesse de rotation du fluide ($\mathrm{rad}.\mathrm{s}^{-1}$) et $\mathbf{n}$ et $\mathbf{s}$ sont les vecteurs unitaires de la base des coordonnées cylindriques. Le mouvement de rotation va permettre de tester le second terme de l'équation 2.27, qui représente l'advection le long de l'interface suivant la vitesse tangentielle. L'expansion permettra quant à elle de valider le troisième terme de cette équation, qui représente l'effet de la variation

de la surface sur la concentration en tensioactifs.

En connaissant Q et ω et le profil de Γ à l'instant initial, on a accès analytiquement à l'évolution de la position de l'interface, et du profil de tensioactifs dans le temps. À l'instant initial, le rayon de l'interface est R_0 et le profil de concentration en tensioactifs est de forme sinusoïdale :

$$\Gamma(\theta, t = 0) = \Gamma_{ini} \frac{1 + \cos(\theta)}{2}. \tag{2.66}$$

Cette configuration étant bidimensionnelle, la concentration n'est pas surfacique mais linéique. Bien que celle-ci soit non-uniforme, on ne prend pas en compte l'effet Marangoni dans ce cas test. De même, aucune viscosité de surface n'est considérée. À cause de la vitesse de rotation ω, on s'attend à ce que le profil de Γ évolue au cours du temps pour effectuer une translation circulaire. En ajoutant à cela l'expansion de l'interface, on s'attend à voir l'amplitude du profil sinusoïdal diminuer, en raison de l'augmentation de la surface et de la conservation de la masse totale de tensioactifs à l'interface. Cependant, la forme sinusoïdale du profil doit être conservée. Donc la forme du profil au temps t_{fin} doit s'écrire :

$$\Gamma(\theta, t = t_{fin}) = \Gamma_{fin} \frac{1 + \cos(\theta + \theta_{rot})}{2}, \tag{2.67}$$

où $\theta_{rot} = \omega t_{fin}$ est la valeur de l'angle de la rotation effectuée lors de la simulation. On peut écrire la loi de conservation de la masse entre les instants initial et final de la simulation, $t_{ini} = 0$ et t_{fin} :

$$\int_I \Gamma(\theta, t = 0) dl = \int_I \Gamma(\theta, t = t_{fin}) dl, \tag{2.68}$$

où $dl = R\ d\theta$ est une portion infinitésimale du périmètre de l'interface circulaire. Ce qui donne après intégration des profils :

$$2\pi R_0 \Gamma_{ini} = 2\pi R_{fin} \Gamma_{fin}. \tag{2.69}$$

De plus, le rayon final de l'interface peut être connu en écrivant l'expression du débit surfacique issu de la source :

$$q_s = \int_I \mathbf{v}.\mathbf{n}\ dl = 2\pi Q. \tag{2.70}$$

Ce qui donne pour R_{fin} :

$$R_{fin} = \sqrt{R^2 + \frac{q_s}{\pi} t_{fin}}. \tag{2.71}$$

Donc quelle que soit la durée de la simulation, on peut prévoir analytiquement l'expression du profil de concentration à l'interface en combinant les équations

2.67 et 2.69, avec rotation et expansion :

$$\Gamma(\theta, t = t_{fin}) = \frac{\Gamma_0}{\sqrt{1 + \frac{2Q}{R^2} t_{fin}}} \Big(1 + \cos(\theta - \omega t_{fin}) \Big). \tag{2.72}$$

Le domaine de calcul est de taille $L \times L$ et le maillage est cartésien et uniforme. On appelle dx le pas d'espace et dt le pas de temps. Le rayon initial s'exprime par $R_0 = L/5$. Dans la suite on prendra $L = 0.2$ mm. Pour étudier l'effet de la résolution du maillage, on fera varier n_R le nombre de mailles par rayon à l'instant initial.

Le pas de temps sera choisi pour vérifier la condition :

$$\Delta t = CFL | \frac{\Delta x}{v_{max}} |, \tag{2.73}$$

où v_{max} est la vitesse maximale dans le domaine et CFL est le nombre de Courant-Friedreichs-Lewy, qui doit être compris entre 0 et 1 pour assurer la stabilité du calcul. Il sera choisi égal à 0.5 dans les simulations de cette section.

2.3.1.1 Interface en rotation seule

On s'intéresse au cas d'une rotation seule sans expansion : $Q = 0$, $\omega = 1$ rad.s^{-1}. Le rayon de la goutte est constant dans toute la simulation et donc $\mathbf{n}.\nabla\mathbf{v}.\mathbf{n} = 0$. On ne s'intéresse donc qu'au terme d'advection dans l'équation 2.27. Le profil final de concentration s'exprime alors aisément :

$$\Gamma(\theta, t = t_{fin}) = \Gamma_0 \Big(1 + \cos(\theta - \omega t_{fin}) \Big). \tag{2.74}$$

Correction sur la masse

On souhaite avant tout s'assurer que la conservation de la masse totale de tensioactifs présents sur l'interface est vérifiée. En effet, en présence de tensioactifs insolubles, on doit avoir :

$$\int_I \Gamma dl = N_0, \tag{2.75}$$

où N_0 (mol) est une constante égale à la quantité de tensioactifs initiale sur l'interface. La figure 2.2 montre l'évolution de la quantité de tensioactifs N (mol) au cours du temps. On peut y voir que pour le maillage le plus grossier, $n_R = 16$, N diminue rapidement pour atteindre une perte de masse totale de l'ordre de 10% en 3 rotations de l'interface. Affiner le maillage permet de limiter cette perte, mais jamais de la faire totalement disparaître. Ainsi après 3 rotations, le maillage $n_R = 32$ accuse une perte de 2% de la quantité initiale, et le maillage le plus fin $n_R = 64$ de 0.5%. Cette observation peut poser problème, quand on sait que les

profils de Γ sont pour le moment très lisses. Dans des cas plus complexes, on peut s'attendre à voir apparaître de forts gradients de Γ. Être obligés d'utiliser un maillage très fin pour conserver la masse pourra générer des temps de calculs très longs. Afin de contourner cette contrainte, on ajoute une correction sur la masse pour s'assurer qu'à chaque itération, l'équation 2.75 est vérifiée. C'est à dire qu'au temps $n+1$ au point de coordonnées (i,j), on écrit :

$$\Gamma_{ij}^{n+1} = \Gamma_{ij}^{n} \frac{N_0}{N^n}. \tag{2.76}$$

L'impact de cette correction est représenté dans la figure 2.2. Désormais, l'écart de la quantité totale de tensioactifs ne dépasse pas les 0.05% de la quantité initiale même pour les maillages les plus grossiers, l'erreur résiduelle correspondant à celle commise lors de l'approximation numérique de l'intégrale linéique permettant de calculer N avec l'équation 2.75. L'équation de conservation est alors bien respectée.

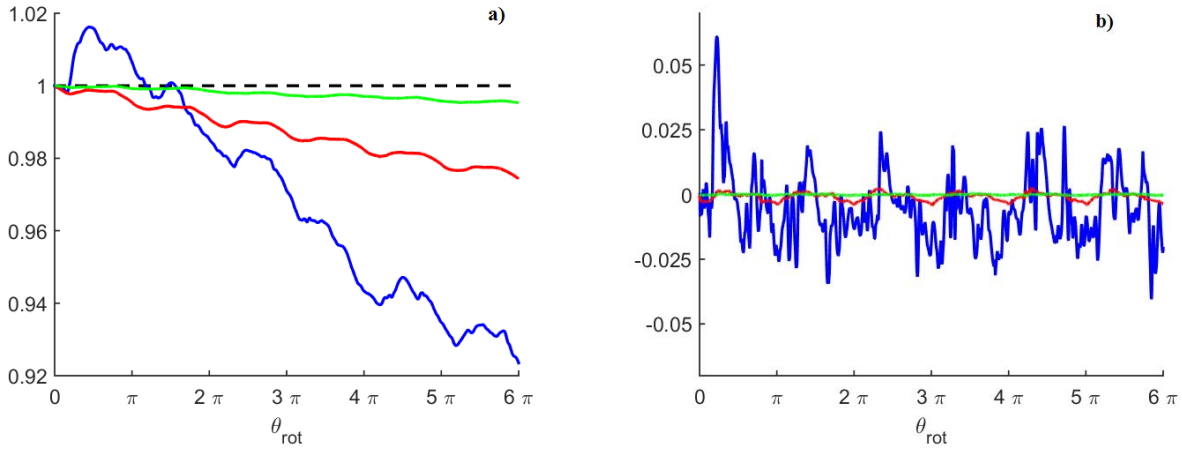


FIGURE 2.2: Évolution de (a) la quantité totale de tensioactifs normalisée par la quantité initiale sans correction sur la masse et (b) de l'erreur sur la quantité totale de tensioactifs (%) après correction de la masse à droite en fonction de $\theta_{rot} = \omega t$. Bleu, $n_R = 16$. Rouge, $n_R = 32$. Vert, $n_R = 64$.

Influence du maillage

On a déjà vu que la convergence en maillage permettait de limiter l'erreur sur la perte de masse. Cependant, on doit aussi s'interroger sur une éventuelle diffusion numérique des profils, et sur l'effet du raffinement du maillage et de la correction en masse sur celle-ci. Trois maillages sont testés : $n_R = 16,\ 32,\ 64$. Avec la résolution la plus grossière $n_R = 16$, Sussman et al. (1994) [71] ont vérifié que le transport de l'interface était correctement résolu dans un cas d'ascension

de goutte à faible nombre de Bond, c'est-à-dire dans le cas où elle reste quasi-sphérique. Dans notre cas, l'interface restera circulaire. Nous sommes donc sûrs que la résolution du transport de l'interface ne posera pas de problème avec ces trois maillages.

La figure 2.3 nous donne l'évolution des profils de Γ après chaque révolution pendant 3 révolutions de l'interface sur elle-même. La colonne de gauche montre les profils pour les différents maillages sans correction, tandis que la colonne de droite montre les mêmes maillages avec la correction de masse de tensioactifs.

Sur la première colonne on observe un aplatissement des profils, clairement visible pour $n_R = 16$. L'erreur est particulièrement forte dans les zones où le gradient de concentration évolue le plus rapidement, c'est-à-dire quand Γ atteint un maximum ou un minimum local. Ceci est dû à la fois à la perte de masse de tensioactifs et à la diffusion numérique du schéma de résolution de l'équation de transport de Γ. Cependant, les profils sont très proches d'une colonne à l'autre, ce qui veut dire que la correction de masse seule ne peut pas corriger l'erreur sur le profil. En revanche, la diffusion numérique peut être évitée en prenant un maillage suffisamment fin, ce qui prouve la convergence en maillage du schéma numérique. Pour trouver un compromis correct entre précision et temps de calcul, on notera que les cas $n_R = 64$ et $n_R = 32$ corrigé donnent des profils quasiment similaires même après 3 révolutions. Ce test permet donc que conclure que la correction de la masse n'influence pas les résultats obtenus et permet de retrouver les mêmes résultats que la solution numérique convergée en maillage.

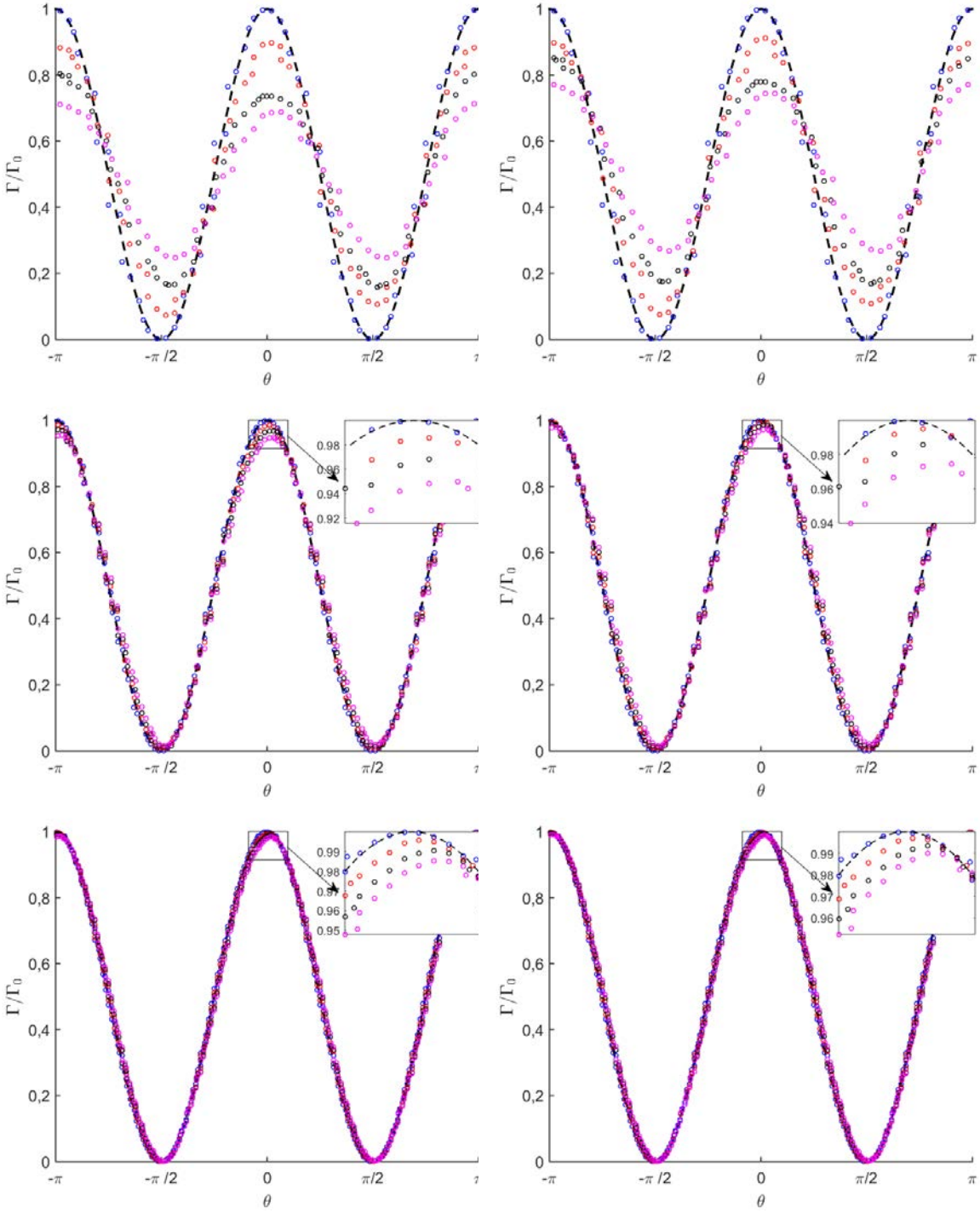


FIGURE 2.3: Évolution des profils de concentration d'une interface en rotation. De haut en bas : $n_R = 16,\ 32,\ 64$. Colonne de gauche : sans correction. Colonne de droite : avec correction sur la masse. Bleu, instant initial. Rouge, rotation de 2π. Noir, rotation de 4π. Magenta, rotation de 6π. Ligne discontinue noire : profil analytique.

Influence du pas de temps

Le nombre de *CFL* a été choisi égal à 0.5, pour s'assurer que la condition $CFL < 1$ soit bien vérifiée dans le domaine de résolution des équations de

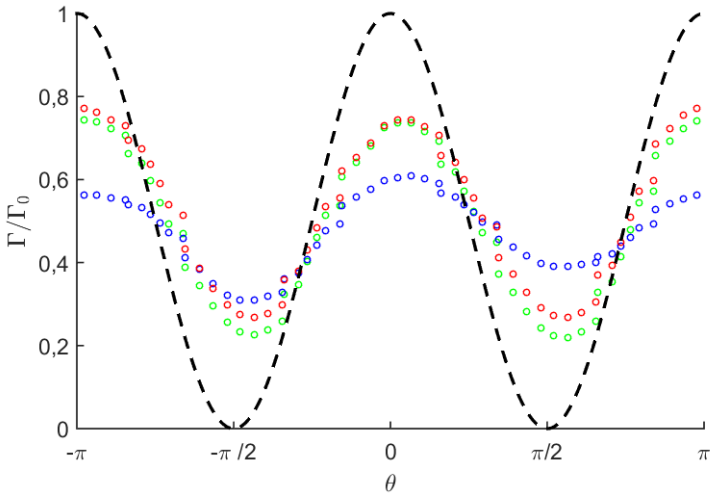


FIGURE 2.4: Profils finaux de Γ pour trois pas de temps différents après 3 révolutions. Bleu : $CFL = 0.25$. Rouge : $CFL = 0.5$. Vert : $CFL = 0.75$.

transport de ϕ et de Γ. On peut se demander dans quelle mesure on peut faire évoluer ce nombre de CFL pour optimiser le temps de calcul et éventuellement limiter la diffusion numérique. En reprenant le maillage grossier $n_R = 16$ avec la correction de mase, on fait varier le nombre de CFL pour comparer les trois cas suivants : $CFL = 0.25,\ 0.5,\ 0.75$. Le pas de temps est proportionnel au nombre de CFL, on s'attend donc à ce que le calcul soit plus long mais plus précis pour $CFL = 0.25$, et plus rapide mais moins précis pour $CFL = 0.75$. Pourtant ce n'est pas ce que montre la figure 2.4. En effet, l'erreur maximale entre le profil calculé et le profil analytique atteint 39% pour le pas de temps le plus petit, mais seulement 22% pour le pas de temps le plus grand. On observe ainsi ici que la diffusion numérique associée au schéma de discrétisation de l'équation de transport de Γ est d'autant plus grande que la valeur du CFL est petite. Cette observation est similaire à ce qu'on observe lors de la discrétisation d'une équation d'advection classique par un schéma décentré d'ordre 1, qui induit de la diffusion numérique dont l'amplitude augmente lorsque le pas de temps diminue. Heureusement, l'utilisation d'un pas d'espace petit permet de diminuer l'ampleur de la diffusion numérique, comme montré sur la figure 2.3, ce qui réduit l'influence du pas de temps sur les profils obtenus. Les simulations de transport d'une grandeur surfacique nécessitent donc un maillage suffisamment raffiné. Cette étude montre que la seule condition sur le pas de temps qu'il faudra prendre en compte est celle qui a été déterminée dans les travaux de Tanguy (2004) [72] et Lalanne (2012) [33], pour assurer la bonne résolution des équations de Navier-Stokes dans le cas diphasique.

2.3.1.2 Interface en expansion

On s'interesse maintenant uniquement au traitement du terme $\Gamma \mathbf{n}.\nabla \mathbf{v}.\mathbf{n}$ de l'équation 2.27. On se place dans le cas où $\omega = 0$ et $Q = 3.10^{-10}$ $\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$, c'est-à-dire que la composante tangentielle de la vitesse est nulle. Le temps final est choisi tel que le rayon de l'interface subisse une augmentation de 80% du rayon initial.

Influence du maillage

La figure 2.5 montre que la convergence en maillage est très vite atteinte, avec des résultats très proches de la solution analytique dès $n_R = 16$, et ce même sans correction de masse. De plus, la figure 2.7 montre que la conservation de la quantité de tensioactifs est bien vérifiée sans correction de masse même pour le maillage le plus grossier.

Influence du pas de temps

le nombre CFL n'a pas d'effet important non plus sur les profils finaux, comme le montre la figure 2.6 qui compare les résultats obtenus avec $CFL = 0.25,\ 0.5,\ 0.75$. Le pas de temps ne semble pas avoir d'influence significative sur les résultats ici.

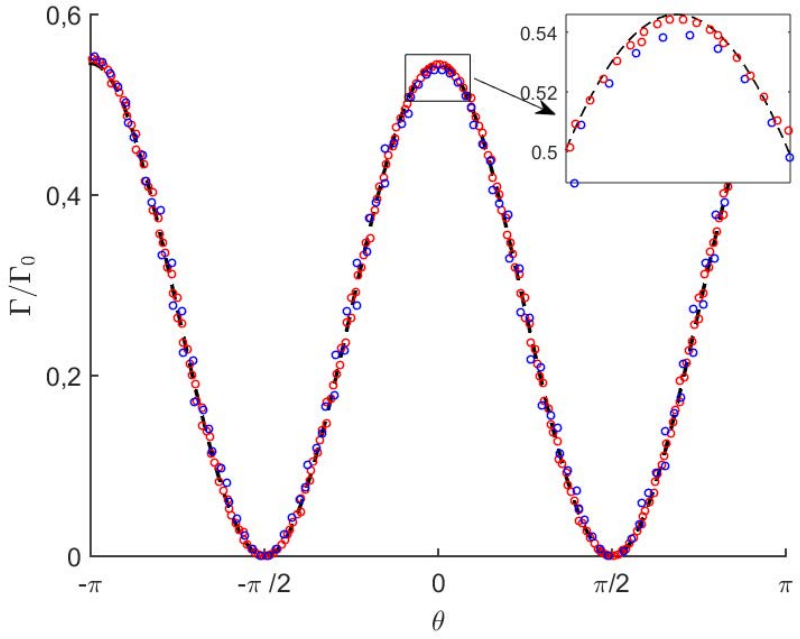


FIGURE 2.5: Évolution du profil final de tensioactif dans le cas d'une interface en expansion au temps final $t_{fin} = 6.3\ s$. Bleu, $n_R = 16$. Rouge, $n_R = 32$.

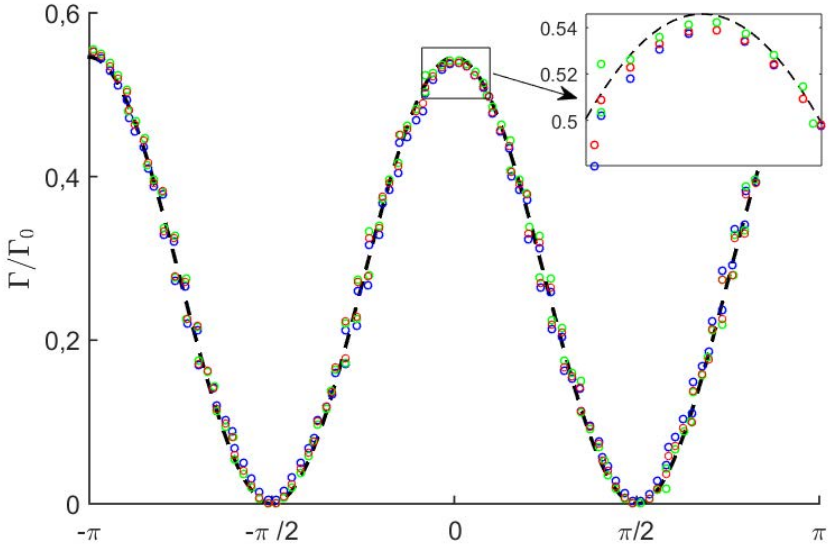


FIGURE 2.6: Profils finaux de Γ pour trois pas de temps différents à $t_{fin} = 6.3\ s$. Bleu : $CFL = 0.25$. Rouge : $CFL = 0.5$. Vert : $CFL = 0.75$.

Conclusion

Ce cas test a permis de vérifier que l'implémentation de l'équation de transport de Γ (2.27) avec l'expansion de l'interface est correcte pour simuler le transport d'un profil lisse de tensioactifs, que l'interface soit déformable ou non. Cependant, une perte de tensioactifs non négligeable est à déplorer, lorsque le maillage n'est pas suffisamment fin. Pour y remédier, il a fallu implémenter une correction, qui à chaque pas de temps, impose que la quantité de tensioactifs après résolution des équations de transport soit la même qu'au pas de temps initial. La correction n'a pas d'influence sur les profils obtenus par rapport à la solution convergée. Cependant, elle ne permet pas de supprimer la diffusion numérique qui apparaît lors de l'advection des tensioactifs par la vitesse tangentielle. Seule l'augmentation de la précision du maillage permet d'y remédier. Un raffinement de maillage permet aussi de limiter les effets de diffusion numérique liés au choix du pas de temps.

2.3.2 Translation d'une goutte en présence d'un gradient de tension de surface uniforme.

On souhaite maintenant vérifier que la résolution numérique du saut de contraintes tangentielles apparaissant en présence d'effet Marangoni est correcte avec la *Ghost Fluid Primitive Viscous Method*. Cette fois, contrairement aux deux sections précédentes, les équations de Navier Stokes sont résolues et le champ de vitesse ne sera pas imposé, mais induit par l'effet Marangoni à l'interface entre

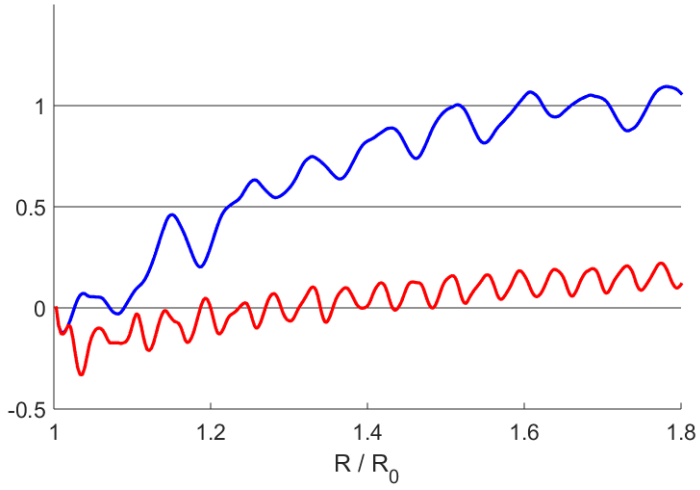


FIGURE 2.7: Évolution de l'écart de la quantité totale de tensioactifs à la valeur initiale (%) par rapport au rayon de l'interface. Bleu, $n_R = 16$. Rouge, $n_R = 32$.

les fluides. De plus, on considère une géométrie axisymétrique et non plus plane. Nous allons donc imposer un gradient uniforme de tension de surface dans le domaine, ce qui va avoir pour effet de mettre la goutte en mouvement. Ce cas test est inspiré de l'étude analytique et expérimentale de Young et al. (1959) [83] d'une goutte placée dans un gradient uniforme de température. Cette étude est effectuée en régime de Stokes et l'expression de la vitesse finale d'ascension de la goutte est calculée en négligeant les termes inertiels dans les équations de Navier-Stokes. Ainsi, les auteurs ont pu utiliser les expressions de la vitesse déterminées par Hadamard et Rybczynski (1911) [24, 60] et les conditions aux limites à l'interface pour en déduire la vitesse d'ascension v_∞ en fonction du gradient de température et des propriétés des fluides. Ces expressions permettent d'avoir accès au champ de vitesse et plus particulièrement à la vitesse tangentielle sur l'interface, en présence d'effet Marangoni et sans gravité.

Nous allons donc nous intéresser au cas d'une goutte sphérique d'un fluide de densité ρ' et viscosité μ', de rayon R, plongé dans un fluide de densité ρ et viscosité μ. Le domaine est de dimension $(l_x,\ l_z) = (5R,\ 15R)$. Le gradient de tension de surface vertical est imposé et égal à :

$$\sigma(z) = \sigma_0(1 - \frac{\beta_e z}{l_z}), \tag{2.77}$$

où β_e est une constante choisie telle que les nombre de Reynolds et de Weber restent petit : $Re_{asc} = 0.08$ et $We = 1,5.10^{-4}$, ce qui assure que la goutte reste sphérique.

En suivant le raisonnement de Young et al. (1959) [83] pour une goutte dans un gradient de température, on peut trouver par analogie l'expression de la

vitesse finale d'ascension de la goutte :

$$v_{\infty th} = \frac{2\beta_e \sigma_0 R}{l_z(6\mu + 9\mu')}. \tag{2.78}$$

La vitesse finale atteinte par la goutte dans les simulations est très proche de cette vitesse théorique. On observe bien une convergence en maillage sur la figure 2.8 et des erreurs faibles (moins de 2%) à partir de $n_R = 32$. Cette tendance est confirmée avec la figure 2.9, qui compare les profils de vitesse tangentielle sur l'interface à la solution de Hadamard et Rybczynski (1911) [24, 60]. Le profil de vitesse tangentielle obtenu avec le maillage grossier est peu précis et bruité. Celui obtenu avec maillage fin est très proche du profil théorique. Le bruit observé sur ce profil provient aussi en partie de l'interpolation des grandeurs sur l'interface, et ne peut être totalement imputé à la méthode numérique de prise en compte du saut de contrainte.

2.3.3 Conclusion

Ce cas test a permis de vérifier que l'effet Marangoni est désormais correctement pris en compte dans le code. Cependant, avec un maillage trop grossier, les sauts sont naturellement moins bien calculés et donc les profils de vitesse tangentielle aussi. Cette perte de précision peut s'observer dans l'évolution de la vitesse d'ascension qui ne converge pas proprement dans le cas du maillage $n_R = 16$. En revanche, pour le maillage le plus fin $n_R = 64$, le profil de vitesse tangentielle est très proche du profil théorique attendu, avec une erreur sur la vitesse d'ascension finale de moins de 0.5%. Nous allons maintenant pouvoir simuler des cas plus complexes en connaissant les contraintes requises en terme de maillage.

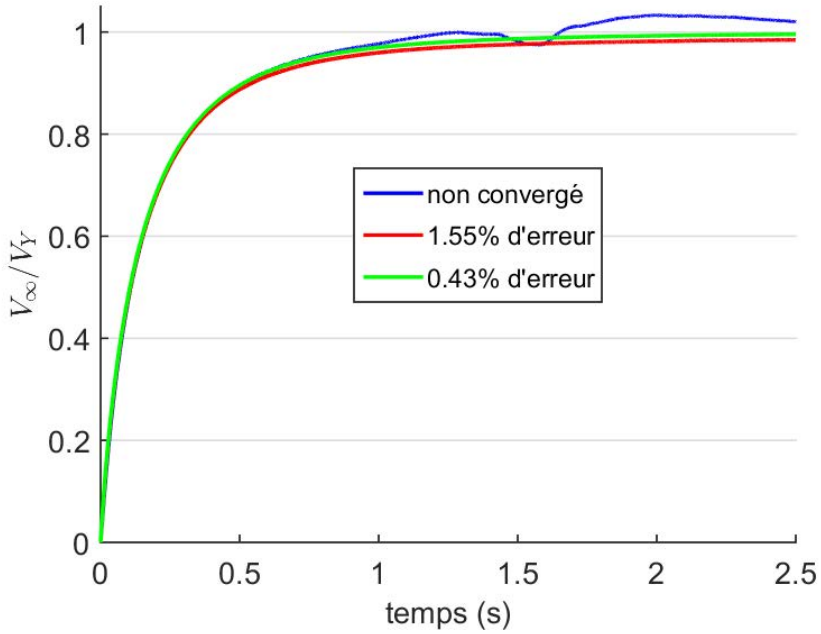


FIGURE 2.8: Évolution de la vitesse d'ascension d'une goutte soumise à un gradient de tension de surface uniforme et vertical. Comparaison à la vitesse théorique de Young et al. (1959) [83] pour $Re_{asc} = 0.08$. Bleu, $n_R = 16$. Rouge, $n_R = 32$. Vert, $n_R = 64$.

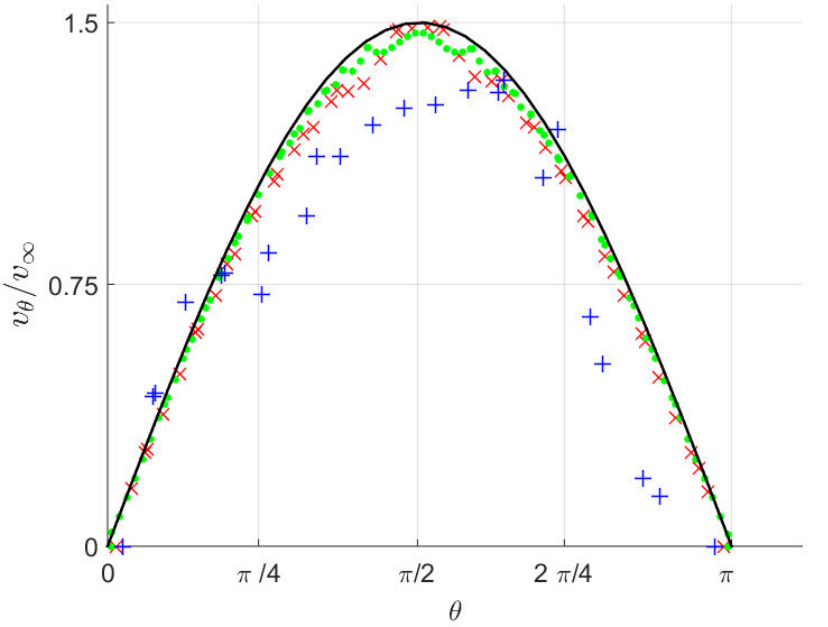


FIGURE 2.9: Profils de la vitesse tangentielle d'une goutte soumise à un gradient de tension de surface uniforme et vertical au régime permanent. Comparaison au profil théorique de Hadamard et Rybczynski (1911) [24, 60]. Bleu, $n_R = 16$. Rouge, $n_R = 32$. Vert, $n_R = 64$.

Chapitre 3

Influence de l'effet Marangoni sur la dynamique des gouttes

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'influence de l'effet Marangoni sur la dynamique des interfaces. Pour caractériser cette dernière, nous étudions l'évolution des échelles de temps des oscillations de forme, qui sont d'une grande importance par exemple dans l'étude de la déformation et de la rupture des gouttes dans des écoulements turbulents, comme il a été mentionné dans le chapitre 1. Les échelles de temps, à savoir pulsation ω_2 et coefficient d'amortissement β_2, ainsi que l'évolution des profils de concentration surfacique peuvent être prévues pour des oscillations à faible ampitude grâce à l'étude analytique de Lu & Apfel (1991) [43]. Or pour des gouttes en déplacement dans un fluide, les tensioactifs subissent une advection dans la direction opposée à celle de la goutte, entraînant des modifications importantes des profils de concentration surfacique, et donc un fort effet Marangoni. Nous pourrions alors penser que cet effet important aurait des conséquences sur les échelles de temps d'oscillation. Pourtant, une étude expérimentale de Abi Chebel & al. (2012) [2] a mis en évidence la possibilité pour une goutte en ascension d'atteindre la vitesse finale d'une particule solide tout en oscillant comme une goutte propre.

Pour tenter d'expliquer ce phénomène, nous commencerons par nous intéresser à l'influence de l'effet Marangoni sur une goutte en ascension, que nous étudierons de manière quantitative à l'aide des profils de concentration surfacique. Ensuite, nous ferons de même pour une goutte subissant des oscillations de forme dans un fluide au repos et en l'absence de pesanteur. Enfin, nous étudierons le couplage entre les oscillations et l'ascension dans le cas d'une goutte subissant à la fois des oscillations de forme et un mouvement d'ascension causé par la force de flottabilité.

Les simulations seront toujours effectuées avec une goutte d'heptane dans de l'eau. Les propriétés de ces fluides ainsi que la tension interfaciale sont données dans la table 3.1.

	$\rho\ (kg/m^3)$	$\mu\ (mPa.s)$	$\sigma_c\ (N/m)$
Eau	1000	1.0	0.049
Heptane	684	0.4	

TABLE 3.1: Propriétés physiques de l'heptane et de l'eau.

Deux nombres adimensionels peuvent en être déduits pour caractériser les propriétés des fluides, qui seront donc constants dans toute cette partie, les rapports de densités et de viscosités :

$$\widehat{\rho} = \frac{\rho_o}{\rho_i} = 1.46, \tag{3.1}$$

$$\widehat{\mu} = \frac{\mu_o}{\mu_i} = 2.5. \tag{3.2}$$

Les indices i et o font respectivement référence à l'heptane et à l'eau. Dans ce chapitre, on considère des tensioactifs insolubles. Il n'y a donc pas de résolution d'équation de transport des tensioactifs dans les fluides ni d'adsoption/désorption. Les équations résolues pour les tensioactifs sont l'équation de transport à l'interface 2.27, l'équation linéaire de Henry 2.24, puis les méthodes d'extension et de prise en compte du saut des contraintes tangentielles, qui ne contient dans ce chapitre que l'effet Marangoni. On appellera la concentration surfacique en tensioactifs initiale à l'interface Γ_{ini}, ainsi que la valeur de la tension de surface initiale $\sigma_{ini} = \sigma_c - R_G T \Gamma_{ini}$. Elles sont toute deux uniformes à l'interface à l'instant initial.

Le premier cas considéré sera celui de l'ascension d'une goutte propre ou en présence de tensioactifs, mais toujours en l'absence d'oscillations de forme. Afin de simuler l'ascension d'une goutte sphérique de rayon R, la pesanteur correspondra à la gravité terrestre. Les tensioactifs, sous l'effet de l'écoulement, sont transportés par advection vers l'arrière de la goutte ; on observe alors une augmentation du coefficient de traînée et une réduction de la vitesse d'ascension V_∞. Le nombre de Reynolds d'ascension définira le rapport des forces inertielles et visqueuses :

$$Re_{asc} = \frac{2\rho_o R V_\infty}{\mu_o}. \tag{3.3}$$

Il variera entre environ 120 pour une goutte propre à 70 pour une goutte fortement contaminée. Le nombre de Weber, $We = \frac{2\rho_o V_\infty^2 R}{\sigma_c}$ restera faible, ce qui permet

d'assurer que la goutte reste quasiment sphérique. L'effet des tensioactifs sera quantifié par le nombre de Marangoni, comparant les forces de Marangoni et visqueuses :

$$Ma = \frac{R_g T \Gamma_{ini}}{\mu_o V_\infty}, \tag{3.4}$$

où Γ_{ini} est la concentration surfacique en tensioactifs à l'instant initial quand celle-ci est uniforme sur toute l'interface.

Le second cas considéré sera celui des oscillations de forme de la goutte, générées par une déformation initiale de faible amplitude. L'étude sera menée en l'absence de mouvement d'ascension. Pour faire osciller la goutte, la forme initiale sera une perturbation de la forme sphérique par ajout d'une harmonique sphérique axisymétrique d'ordre 2 d'amplitude $a_2(t = 0)$. Des oscillations libres en découleront qui permettront de calculer le coefficient d'amortissement et la fréquence d'oscillation par post-traitement de la forme de l'interface. Le Reynolds d'oscillation,

$$Re_{osc} = \frac{\sqrt{\rho_o \sigma_{ini} \overline{R}}}{\mu_o}, \tag{3.5}$$

sera choisi constant égal à 168 dans toutes les simulations de cette partie. On définira l'effet des tensioactifs par le nombre d'élasticité, qui compare les forces de Marangoni et de tension de surface :

$$E_s = \frac{R_g T \Gamma_{ini}}{\sigma_{ini}}. \tag{3.6}$$

Le troisième cas considéré sera celui de l'ascension d'une goutte subissant simultanément des oscillations de forme. Ce cas est défini par les paramètres adimensionnels $\widehat{\rho}$, $\widehat{\mu}$, Re_{osc}, Re_{asc} et Ma. Le nombre de Weber reste faible pour que la goutte oscille autour de la forme sphérique.

Dans la première section, nous nous concentrerons sur le seul effet de la gravité en prenant $g = 9.81$ m.s^{-2} et $a_2(t = 0) = 0$. Dans la seconde section, nous choisirons $g = 0$ pour s'assurer que la goutte reste immobile, sans modifier les propriétés des fluides et $a_2(t = 0) \neq 0$. Enfin, dans la troisième section, oscillations et translation de la goutte seront étudiés en posant $g = 9.81$ m.s^{-2} et $a_2(t = 0) \neq 0$.

3.1 Ascension sans oscillations

Nous commençons par étudier une goutte d'heptane sphérique de rayon $R = 0.579$ mm recouverte d'une concentration surfacique uniforme de tensioactifs Γ_{ini}. Le problème dépend de 5 nombres adimensionnels indépendants : $\widehat{\rho}$, $\widehat{\mu}$, We, Re_{asc} et Ma. Le nombre de Weber reste faible tel que la goutte reste

sphérique et les déformations seront donc ignorées dans la suite. À l'instant initial, la tension interfaciale est uniforme et il n'y a pas d'effet Marangoni à la surface. Lors de l'ascension, on s'attend à ce que la présence de tensioactifs modifie le coefficient de traînée et la vitesse d'ascension de manière importante, comme cela a déjà été observé expérimentalement.

Nous allons comparer le cas de gouttes contaminées à une goutte propre. Ce dernier est très difficile à observer expérimentalement car il est difficile d'obtenir un interface exempte de tout contaminant. Duineveld (1995) [16] a réussi à observer des bulles propres avec de l'eau ultra-pure, mais jusqu'ici personne n'est parvenu à reproduire expérimentalement la vitesse d'ascension théorique d'une goutte à l'interface pure pour un système liquide-liquide.

Alors que la goutte effectue son mouvement ascensionnel, l'écoulement environnant entraîne les tensioactifs vers l'arrière de la goutte et l'augmentation de traînée observée est attribuée à l'effet Marangoni correspondant. Cette explication a été émise pour la première fois par Frumkin & Levich (1947) pour expliquer que les particules fluides avaient la même vitesse d'ascension qu'une particule solide. Il existe deux cas de figure possibles en fonction de la quantité initiale de tensioactifs. Premièrement, il peut se créer une zone à l'avant de la goutte où l'interface est totalement dénuée de tensioactifs. Toutes les molécules ont alors été advectées vers l'arrière, y créant une zone contaminée. La transition entre les deux zones est marquée par un fort gradient de Γ, responsable d'un effet Marangoni important dans cette région. Dans le deuxième cas, la quantité de tensioactifs à l'instant initial est telle que la zone propre n'existe plus. L'effet Marangoni est alors distribué sur toute l'interface de manière plus uniforme.

3.1.1 Détails des simulations

3.1.1.1 Maillage pour les simulations d'une goutte en ascension

Le domaine D sera rectangulaire d'axes $(\mathbf{e_x}, \mathbf{e_z})$ et axisymétrique suivant l'axe vertical $\mathbf{e_z}$. On appellera ses dimensions suivant les deux directions principales $l_x = 6R$ et $l_z = 12R$. Ces dimensions sont suffisantes pour négliger les effets de confinement. La goutte est sphérique et centrée sur le point d'origine ayant pour coordonnées $(0, 0)$. Les simulations sont faites dans le repère de la goutte.

Les conditions aux limites imposées dans la simulation correspondent à un axe de symétrie en $x = 0$ et une paroi rigide où la vitesse du fluide est nulle en $x = l_x$. Les limites du domaine en $z = 0$ et $z = l_z$ sont libres, ce qui revient à imposer une condition de pression nulle.

La résolution du transport des tensioactifs nécessite d'avantages de mailles,

du fait de l'apparition de forts gradients à l'interface, pouvant être difficiles à calculer proprement. Pour assurer suffisamment de mailles autour de l'interface et dans la zone de l'extension, on utilisera un maillage uniforme dans un rectangle incluant la demi-goutte de dimensions $\frac{l_x}{3} \times \frac{2l_x}{3}$. Ce rectangle contiendra 90×180 mailles, c'est-à-dire que la résolution est de 45 mailles par rayon de la goutte. En dehors de ce rectangle, les mailles deviennent plus grossières au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la goutte, avec une augmentation de taille en sinus hyperbolique. Le maillage est représenté sur la figure 3.1 a. L'utilisation de ce maillage non uniforme permet de passer de 270×540 mailles sur tout le domaine pour un maillage uniforme, à 135×270 pour des mailles variables. L'utilisation de ce nouveau maillage a permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sans pour autant diminuer la précision du résultat.

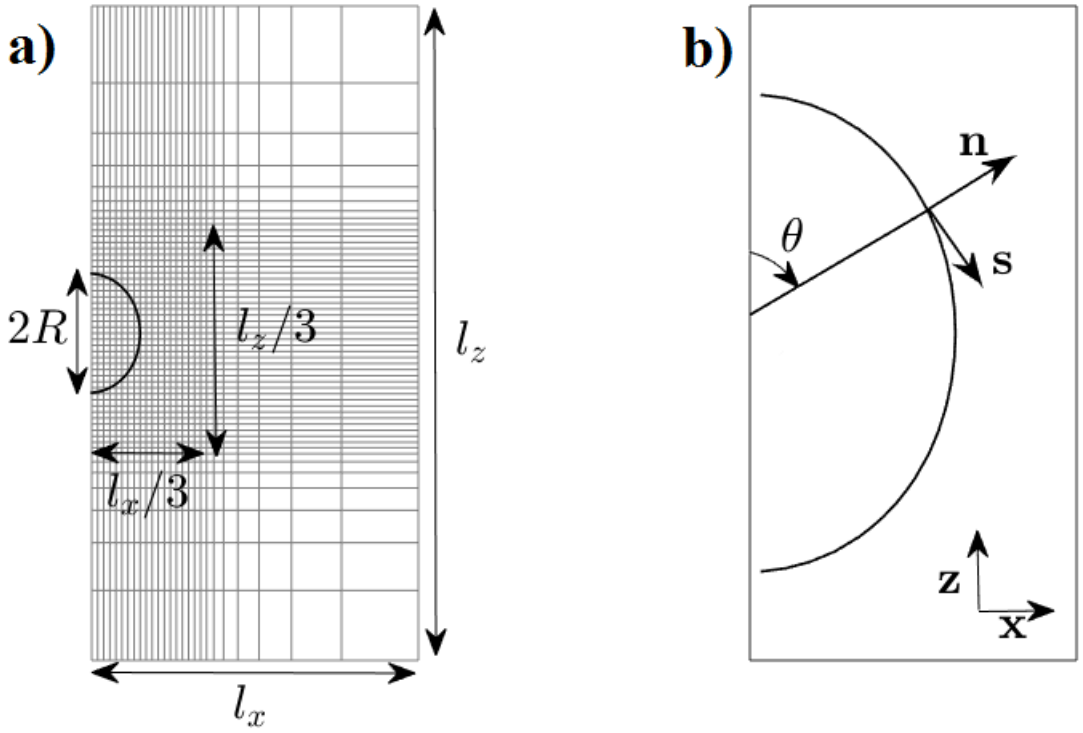


FIGURE 3.1: a) Maillage non uniforme utilisé dans les simulations. Le maillage est uniforme à proximité de la goutte, dans un carré de dimensions $2R \times 4R$, ou encore $\frac{l_x}{3} \times \frac{l_z}{3}$. Hors de cette zone, le reste des mailles augmentent en sinus hyperbolique. b) Orientation des vecteurs normal et tangent, ainsi que de l'angle des coordonnées polaires θ.

3.1.1.2 Post-traitement

Le post-traitement des calculs est effectué avec Matlab et Paraview. La vitesse d'ascension de la goutte peut être retrouvée à chaque instant par intégration de la vitesse sur le volume de la goutte :

$$v_{asc} = \frac{1}{V_G} \int_D \mathbf{v}.\mathbf{e_z} H(\phi)\ dV, \tag{3.7}$$

où $V_G = \int_D H(\phi)\ dV$ le volume de la goutte, et H est la fonction Heaviside définie par l'équation 2.43.

Pour déterminer la valeur des grandeurs physiques à l'interface, un algorithme est utilisé pour repérer l'interface. Par exemple, si ϕ change de signe entre les points de coordonnée i et $i+1$, comme sur la figure 3.2, on définit la variable α telle que :

$$\alpha = \frac{|\phi_i|}{|\phi_i| + |\phi_{i+1}|}. \tag{3.8}$$

Ainsi pour une grandeur f définie au centre des mailles, on projette sur l'interface afin d'obtenir f_{int} :

$$f_{int} = \alpha f_{i+1} + (1-\alpha) f_i. \tag{3.9}$$

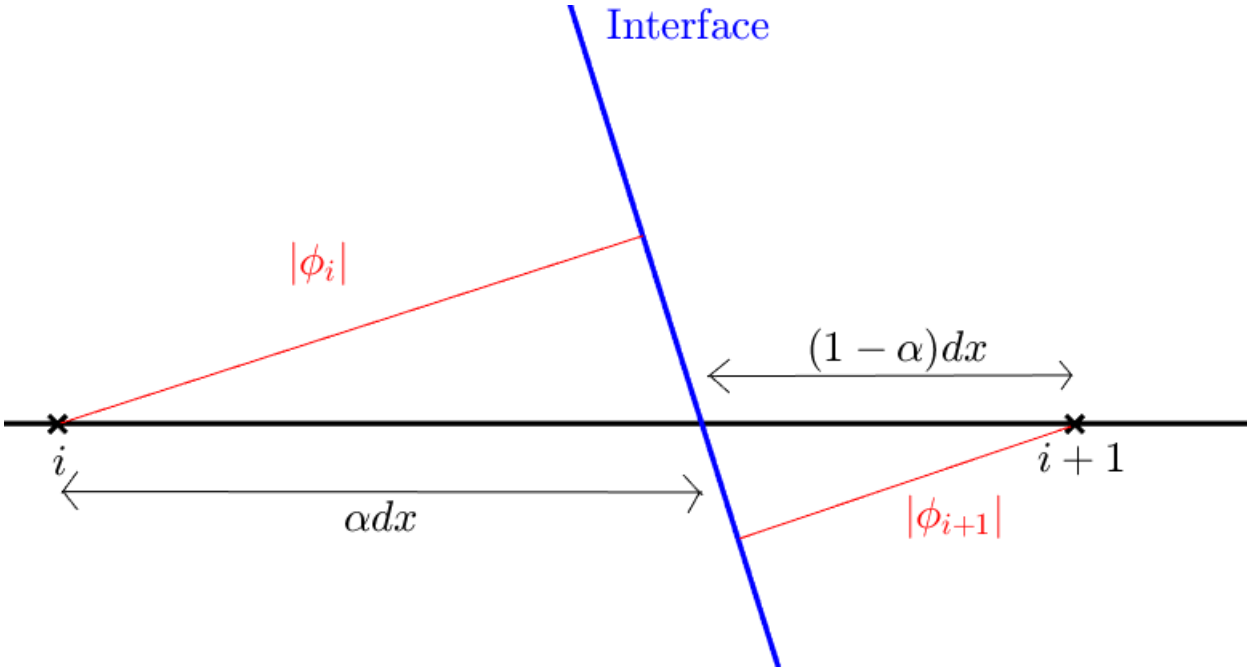


FIGURE 3.2: Représentation graphique de la grandeur α.

3.1.2 Évolution des profils de concentration

Les simulations ont été effectuées pour des nombres de Marangoni allant de 0.01 à 100, ce qui correspond à des concentrations surfaciques de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-6} mol.m^{-2}.

Nous parlerons de gouttes à la surface desquelles des tensioactifs sont adsorbés. Les profils théoriques de concentration surfacique et de vitesses tangentielles à l'interface ont été observés numériquement par Bel Fdhila & Duineveld (1996) [4] pour des hauts Re, ainsi que Cuenot et al. (1997) [12] à $Re = 100$. Ils ont ainsi pu mettre en évidence numériquement l'existence des deux zones, propre

et contaminée, à l'interface. Il apparaît que la zone contaminée se comporte pratiquement comme une interface rigide, c'est-à-dire que la vitesse tangentielle y est presque nulle.

Lorsqu'on s'intéresse aux profils de vitesse tangentielle v_s sur l'interface lorsque la goutte a atteint sa vitesse terminale, montrés par la figure 3.3 a), on observe pour le cas le moins contaminé une similarité avec la vitesse tangentielle obtenue sur une goutte propre, du moins à l'avant de la goutte. Cependant, on observe aussi une brusque variation, à partir de laquelle la vitesse tombe presque à zéro. Il apparaît que la position de cette brusque variation est liée à la zone contaminée par les tensioactifs. Pour le cas le plus contaminé, la vitesse tangentielle est quasiment nulle sur toute l'interface, comme ce serait le cas sur une goutte rigide. Cette figure permet d'observer l'existence d'un écoulement ascendant généré par l'effet Marangoni. Le profil observé, en figure 3.3 a), est alors la combinaison de l'écoulement descendant lié au mouvement d'ascension, et l'écoulement ascendant généré par l'effet Marangoni, qui compense le premier dans la zone contaminée et crée une zone de vitesse quasiment nulle à l'interface et dans le domaine.

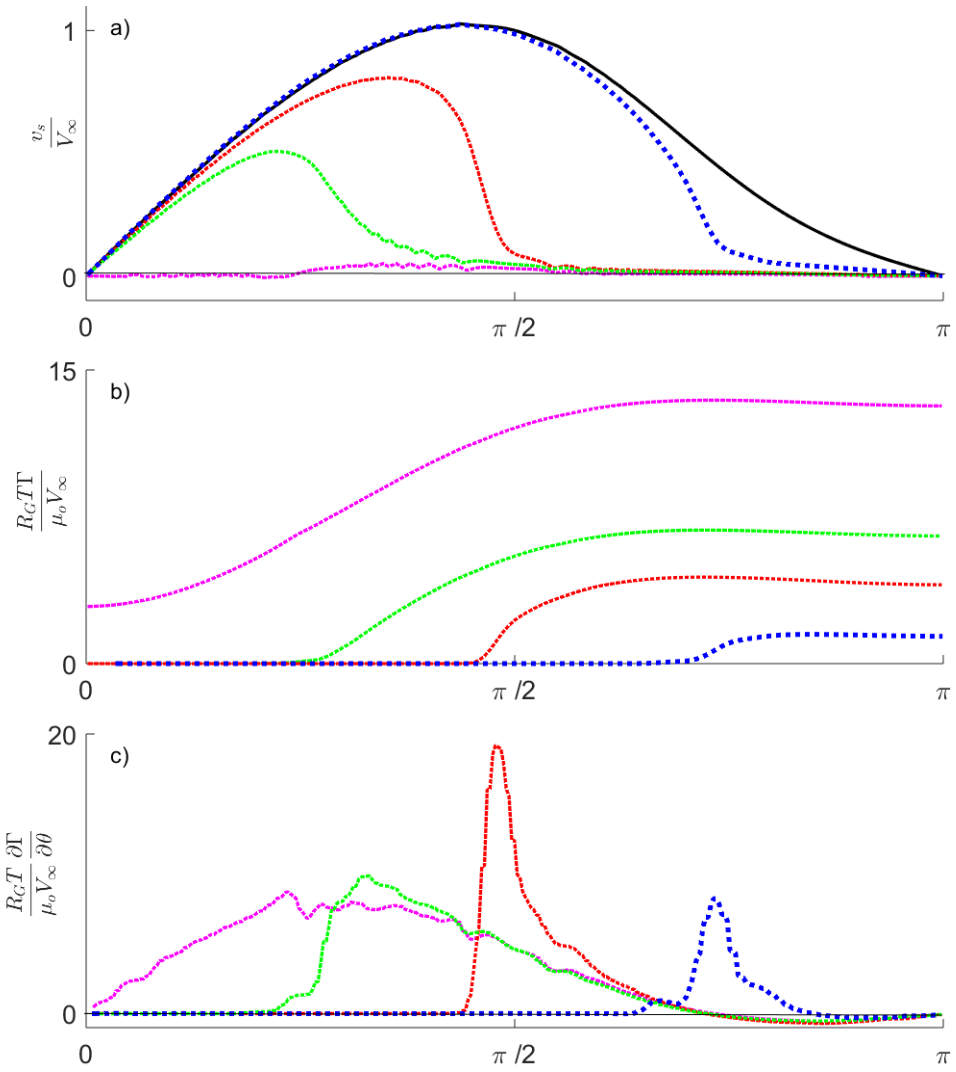


FIGURE 3.3: Évolution des profils de (a) vitesse tangentielle, (b) de concentration surfacique et (c) de gradient de concentration surfacique. Ligne continue, Goutte propre. Bleu : $Ma = 0.2$. Rouge : $Ma = 2$. Vert : $Ma = 4$. Rose : $Ma = 10$.

La figure 3.3 b) montre l'évolution des profils de concentration surfacique en fonction du nombre de Marangoni pour 4 cas : Ma = 0.2, 2, 4 et 10. Dans les trois premiers cas, une zone très nette sans tensioactifs apparaît. Le lieu de séparation entre les deux zones définit l'angle $\theta = \theta_{cap}$, l'orientation de l'angle θ étant définie sur la figure 3.1 b. Lorsqu'on tend vers une goutte propre, $\theta_{cap} \to \pi$. Quand on tend vers une goutte entièrement contaminée, $\theta_{cap} \to 0$. Dans ces deux cas limites, θ_{cap} n'est pas défini. Par exemple, pour $Ma = 10$, la goutte est entièrement contaminée et il n'existe pas de zone propre. Les profils subissent une légère décroissance vers l'arrière de la goutte. Ceci est dû à de légères recirculations existant dans la goutte et dans son sillage. Bel Fdilha & Duineveld (1996) [4] et Cuenot & Magnaudet (1997) [12] ont fait la même observation avec des méthodes numériques différentes et des tensioactifs solubles. Leurs méthodes incluent donc

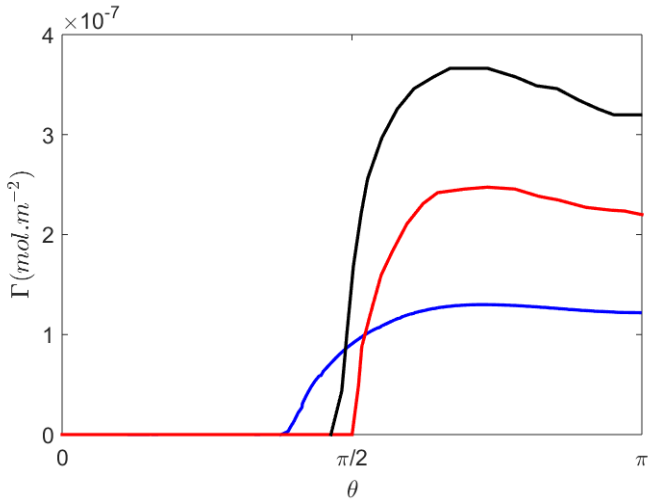


FIGURE 3.4: Comparaison des profils de concentration surfacique de la méthode présente (bleu), de Bel Fdhila & Duineveld (1996) [4] (rouge), et de Cuenot & Magnaudet (1997) [12] (noir).

la résolution d'une équation de transport de tensioactifs dans les fluides et une équation d'adsorption/désorption. Les profils qu'ils obtiennent sont comparés à celui du cas $Ma = 2$ dans la figure 3.4. La différence d'amplitude provient de l'équation d'état de Langmuir utilisée par Bel Fdilha & Duineveld et Cuenot & Magnaudet, de la concentration maximale Γ_∞ des tensioactifs considérés dans leurs simulations et de la quantité initiale de tensioactifs Γ_{ini}.

La figure 3.3 c) permet de visualiser l'évolution de l'intensité de l'effet Marangoni à l'interface, en représentant la variable sans dimension $Ma^*(\theta) = \frac{R_G T}{\mu_o V_\infty}\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}$. Dans les trois cas où θ_{cap} est défini, Ma^* est nul dans la zone propre, et possède un maximum local en θ_{cap}. Dans le dernier cas, $Ma = 10$, l'effet Marangoni est mieux réparti sur toute l'interface.

3.1.3 Effet Marangoni sur la vitesse d'ascension et la dissipation visqueuse

Connaissant l'angle de contamination θ_{cap}, Sadhal & Johnson (1983) [62] donnent le coefficient de traînée de la goutte partiellement contaminée dans le régime de Stokes :

$$C_d^* = \frac{C_d^{cont} - C_d^{Propre}}{C_d^{Rigide} - C_d^{Propre}} = \frac{1}{2\pi}\left[2\theta_{cap} + \sin(\theta_{cap}) - \sin(2\theta_{cap}) - \frac{1}{3}sin(3\theta_{cap})\right]. \tag{3.10}$$

C_d^{Rigide} peut être déterminé par la corrélation de Schiller & Naumann (1933) [63], valable pour de nombres de Reynolds allant jusqu'à 800 :

$$C_d^{Rigide} = \frac{24}{Re_{asc}} \left(1 + 0.15 Re_{asc}^{0.687}\right). \tag{3.11}$$

En présence d'une particule fluide, C_d^{Propre} doit être estimé à l'aide de la traînée d'une bulle C_d^{bulle}, de C_d^{Rigide} et du rapport des viscosités :

$$C_d^{Propre} = \frac{\hat{\mu} C_d^{Bulle} + C_d^{Rigide}}{1 + \hat{\mu}}. \tag{3.12}$$

Cette estimation provient de Ryvkind & Ryskin (1976) [61] et est valable pour les nombres de Reynolds inférieurs à 200. Enfin, le coefficient de traînée de la bulle est estimé à l'aide de la corrélation de Mei & al. (1994) [45] pour tout Re_{asc} :

$$C_d^{Bulle} = \frac{16}{Re} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{16}{Re_{asc}} + 1 + \frac{3.315}{\sqrt{Re_{asc}}}\right)^{-1}\right]. \tag{3.13}$$

Toutes ces corrélations nous permettent de tracer l'évolution théorique du coefficient de traînée en fonction de l'angle de contamination pour notre goutte, à la différence près que la relation 3.10 est valable dans le régime de Stokes. En calculant le coefficient de traînée de la goutte partiellement contaminée directement à partir de la dissipation visqueuse :

$$C_d^{Cont} = -\frac{2\Psi}{\pi R^2 \rho_o V_\infty^3}, \tag{3.14}$$

on peut tracer la figure 3.5, qui compare le C_d^* théorique à celui calculé par nos simulations puis à celui de Cuenot & Magnaudet (1997) [12], qui ont étudié une goutte indéformable et des tensioactifs solubles à $Re_{asc} = 100$. Il apparaît une nette ressemblance entre la courbe théorique et les deux simulations. Celles-ci étant effectuées à des Reynolds plus proches et hors des conditions de Stokes, on peut remarquer une plus grande proximité entre les deux résultats numériques. Lorsque la goutte n'est pas en présence de tensioactifs, elle a bien le comportement d'une goutte propre. Au fur et à mesure qu'on rajoute des tensioactifs, et que la zone rigide s'étend, le coefficient de traînée augmente jusqu'à atteindre celui d'une sphère rigide.

Ces observations sont concordantes avec l'évolution de la vitesse d'ascension finale en fonction du nombre de Marangoni, représentée dans la figure 3.6.a. Lorsque le nombre de Marangoni est nul, la vitesse d'ascension est celle d'une goutte propre. Lorsqu'il augmente, la vitesse diminue en même temps que θ_{cap}, représenté en figure 3.6.b. La vitesse d'ascension diminue jusqu'à atteindre la vitesse d'une particule solide. Cependant, on observe que V_∞ atteint la vitesse

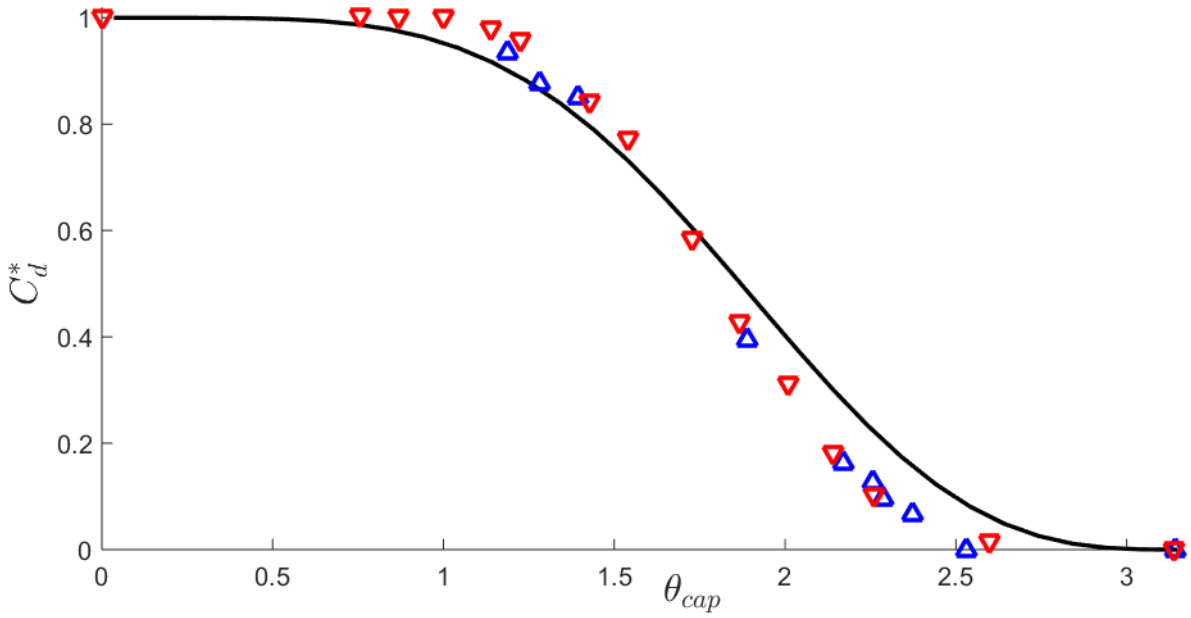


FIGURE 3.5: C_d^* en fonction de θ_{cap}. Ligne, solution théorique à bas Reynolds de Sadhal & Johnson (1983) [62]. Rouge, simulations à $Re_{asc} = 100$ de Cuenot & Magnaudet (1997) [12]. Bleu, simulations par méthodes *Level Set* et GFM à $Re_{asc} \sim O(100)$.

de la particule solide alors que θ_{cap} n'est pas encore nul. Autrement dit, il n'y pas besoin de rigidifier intégralement l'interface pour observer un comportement de particule solide lors de l'ascension.

On peut aussi s'intéresser à l'évolution de l'intensité de l'effet Marangoni sur l'interface, mesuré par le maximum du gradient de concentration normalisé :

$$Ma^* = \frac{R_G T}{\mu V_\infty} \max_\theta \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}\right). \tag{3.15}$$

Celui-ci est représenté sur la figure 3.6.c. Pour $Ma = 0$, l'effet Marangoni est absent. Alors que Ma augmente, l'effet Marangoni augmente sur l'interface, jusqu'à ce que l'on atteigne $Ma = 2$. À partir de cette valeur, Ma^* se met à décroitre pour $Ma > 2$. Ce phénomène provient du fait que l'effet Marangoni n'existe que pour répondre à l'écoulement environnant. Ce dernier génère en effet un gradient de concentration surfacique. En réponse, un écoulement ascendant (toujours dans le repère de la goutte) se crée à l'interface pour tenter d'uniformiser la tension de surface. Par conséquent, l'effet Marangoni ne pouvant être plus fort que le phénomène qui lui donne naissance, il va naturellement évoluer comme lui pour le compenser. La donnée physique qui nous intéresse est donc la valeur de la vitesse tangentielle atteinte sur l'interface, en $\theta_{cap}(Ma)$ sur la goutte propre. C'est cette vitesse que l'effet Marangoni doit contrer pour annuler la vitesse et stopper l'advection des tensioactifs. Autrement dit, on explique l'évolution de

Ma^*, défini en $\theta = \theta_{cap}$ par l'évolution de valeur locale de la vitesse sur l'interface de la goutte propre en $\theta = \theta_{cap}$, dont on visualise l'évolution sur la figure 3.3. Cette explication concorde parfaitement avec l'observation que Ma^* décroît à partir de $Ma = 2$. En effet pour cette valeur, $\theta_{cap} = \pi/2$, ce qui correspond à l'angle pour lequel la vitesse tangentielle sur la goutte propre (figure 3.3.a) connaît un maximum local. Au delà, θ_{cap} augmente, $v_\theta^{propre}(\theta = \theta_{cap})$ diminue, et donc $Ma^*(\theta = \theta_{cap})$ s'adapte en diminuant aussi.

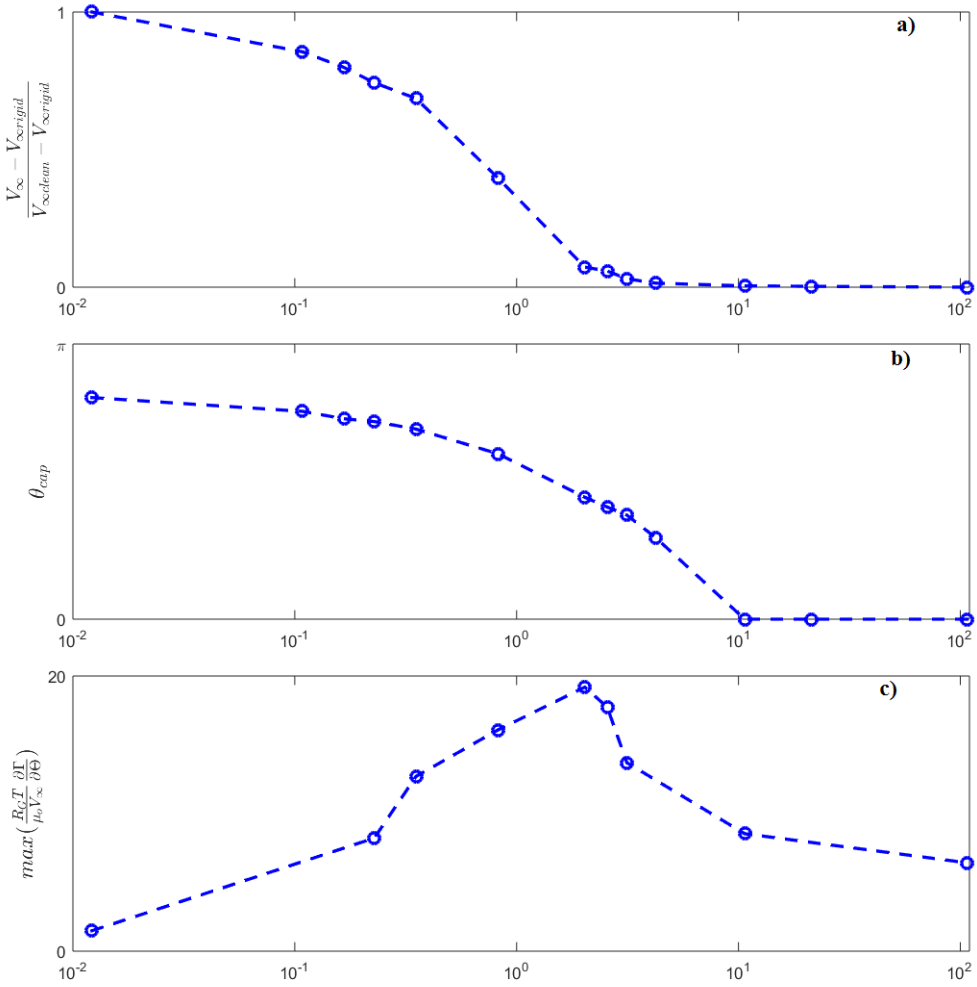
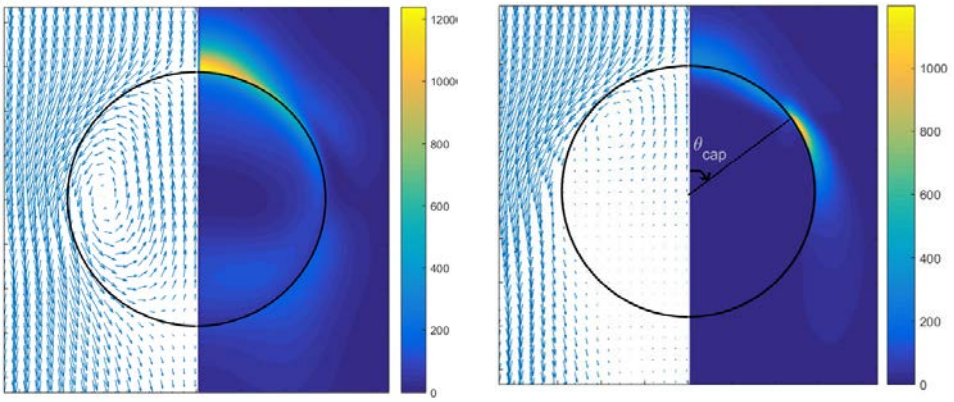


FIGURE 3.6: De bas en haut, évolution de la vitesse d'ascension, de l'angle de contamination et de Ma^* en fonction du nombre de Marangoni.

Sur la figure 3.7, le champ de vitesse et le champ de dissipation volumique peuvent être observés pour les cas $Ma = 0$ et $Ma = 4$. Dans le cas propre, la dissipation visqueuse est maximale au lieu d'annulation de la vitesse sur le front de la goutte. Il existe aussi de la dissipation visible à l'intérieur de la goutte. Dans toute la zone rigidifiée du cas $Ma = 4$, le champ de vitesse est très faible, que ce soit à l'intérieur comme à l'extérieur de la goutte. On observe d'ailleurs que la vitesse dans toute la goutte est nettement plus faible dans le cas contaminé, comme on s'y attendrait pour une particule dont l'interface est rigide.



(a) $Ma = 0$ (b) $Ma = 4$

FIGURE 3.7: Champ de vitesse dans le repère de la goutte et champ de dissipation volumique ($W.m^{-3}$) pour une interface propre et une interface contaminée. Dans le cas contaminé, on montre l'angle θ_{cap}.

Cependant à cause de l'effet Marangoni, on observe dans ce cas un deuxième lieu d'annulation de la vitesse où la dissipation est importante, situé en $\theta = \theta_{cap}$. La dissipation à l'intérieur de la goutte est faible car la norme de la vitesse et la viscosité sont plus petites qu'à l'extérieur.

3.2 Oscillations sans ascension

Nous étudions maintenant les oscillations d'une goutte à la suite d'une perturbation de forme initiale en l'absence de pesanteur. Le problème dépend des 5 paramètres adimensionnels indépendants suivant : $\hat{\rho}$, $\hat{\mu}$, Re_{osc}, E_s et $a_2(t = 0)$. L'amplitude de la déformation est très petite par rapport au rayon de la goutte, pour que les oscillations restent dans le domaine linéaire et donc que les résultats ne dépendent pas de $a_2(t = 0)$. Les oscillations libres de bulles et de gouttes ont déjà été étudiées dans la littérature pour des oscillations à faible amplitude, comme cela a déjà été rappelé dans la partie 1.2. Cependant, les oscillations libres de gouttes en présence de tensioactifs n'ont pas été étudiées numériquement. Les simulations de cette partie permettront donc de comparer les échelles de temps des oscillations simulées à celles prédites par la théorie de Lu & Apfel (1991) [43]. Nous comparerons aussi les profils de concentration surfacique, et nous pourrons visualiser l'influence de l'effet Marangoni sur la dissipation visqueuse dans les phases liquides.

Le maillage utilisé dans ce chapitre est similaire à celui du chapitre précédent. Cependant, le domaine est de dimension $l_x = 2l_z$ et $l_x = 6R$.

3.2.1 Suivi de la forme de l'interface

Dans toute cette thèse, l'étude a porté sur le mode 2 des harmoniques sphériques uniquement. La forme de la gouttes s'exprime donc comme décrit dans la section 1.2.1 :

$$r(\theta, t) = R + (1 + a_2(t) P_2(\cos\theta)) \,, \tag{3.16}$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1). \tag{3.17}$$

L'amplitude initiale $a_2(t = 0) = 0.1$ est suffisamment faible pour que les oscillations restent dans le domaine linéaire et qu'il n'y ait pas de couplage avec les modes plus élevés. Dans ces conditions, on pourra comparer les résultats des simulations à la théorie de Lu & Apfel [43].

Dans le cadre d'oscillations libres impliquant le seul mode $L = 2$, $a_2(t)$ évolue de manière sinusoïdale amortie. Il est alors facile d'en extraire ω_2 et β_2. La figure 3.8 donne un exemple de l'évolution sinusoïdale amortie de l'amplitude $a_2(t)$. Les valeurs de ω_2 et β_2 sont obtenues par ajustement de l'expression analytique suivante :

$$a_2(t) = a_2(t = 0) e^{-\beta_2 t} cos(\omega_2 t). \tag{3.18}$$

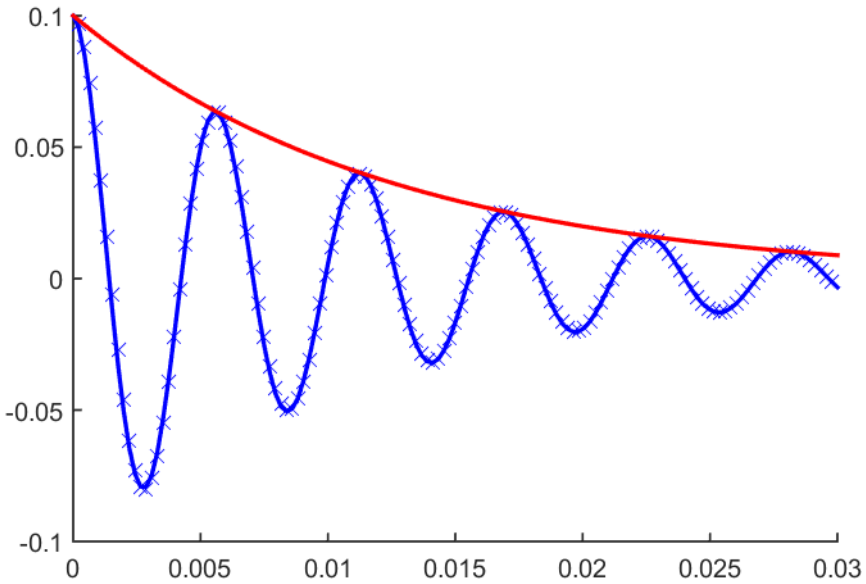


FIGURE 3.8: Évolution de $a_2(t)$ dans le temps pour l'oscillation libre d'une goutte d'heptane dans de l'eau avec $E_s = 0.6$ et $Re_{osc} = 168$. x, simulations. Lignes continues, régression par l'expression analytique 3.18. En rouge, enveloppe exponentielle $a_2(t = 0)e^{-\beta_2 t}$.

3.2.2 Influence de E_s sur ω_2 et β_2

L'analyse de Lu & Apfel (1991) [43] permet de prévoir ω_2 et β_2 en connaissant $\widehat{\rho}$, $\widehat{\mu}$, Re_{osc}, et E_s. Ils utilisent aussi les coefficients d'adsorption-désorption λ, et les viscosités de surface adimensionnelles de dilatation et de cisaillement, respectivement β_d et β_s. La discussion de ces paramètres a eu lieu dans le chapitre 1 et sera reprise dans les chapitres 4 et 5. Dans ces simulations, les tensioactifs sont considérés comme insolubles et l'interface non visqueuse. C'est-à-dire que : $\beta_d = \beta_s = \lambda = 0$. Les simulations sont toujours effectuées avec une goutte d'heptane dans de l'eau. Les valeurs des 4 paramètres adimensionnels sont donnés dans la table 3.2.

$\widehat{\rho}$	$\widehat{\mu}$	Re_{osc}	E_s
1.46	2.5	168	0-1

TABLE 3.2: Valeurs des paramètres adimensionnels des simulations d'oscillations de formes.

La figure 3.9 représente les valeurs de ω_2 et β_2 obtenues par les simulations comparées aux valeurs théorique de Lu & Apfel [43], pour différentes valeurs de E_s. L'évolution des deux grandeurs suit bien celle donnée par la théorie dans l'intervalle choisi. Pour des valeurs supérieures de E_s, un plateau est atteint et ω_2 et β_2 ne varient plus. La pulsation garde sensiblement la même valeur pour tous les E_s. L'effet Marangoni n'a pas un effet important sur elle. L'erreur numérique sur la pulsation est faible et de l'ordre de 1 % maximum. En revanche, β_2 subit de fortes variations à cause de l'effet Marangoni, pour atteindre en $E_s = 0.1$ environ 2.5 fois la valeur pour une goutte propre, avant de décroître à nouveau pour atteindre un plateau à une valeur de l'ordre de 1.5 fois la valeur correspondant à une interface propre. L'erreur numérique atteint environ 10 % dans le cas de l'amortissement maximum, mais reste raisonnable, inférieure à 5 % sur les autres valeurs de E_s.

Dans cette configurations, les simulations nécessitent la résolution des équations de Navier-Stokes, couplées aux équations de transport des tensioactifs et de la prise en compte de l'effet Marangoni. La comparaison de ces résultats à la théorie de Lu & Apfel [43] constitue à nouveau une validation solide de notre code de calcul, en plus de tous les cas tests numériques présentés au chapitre 2.

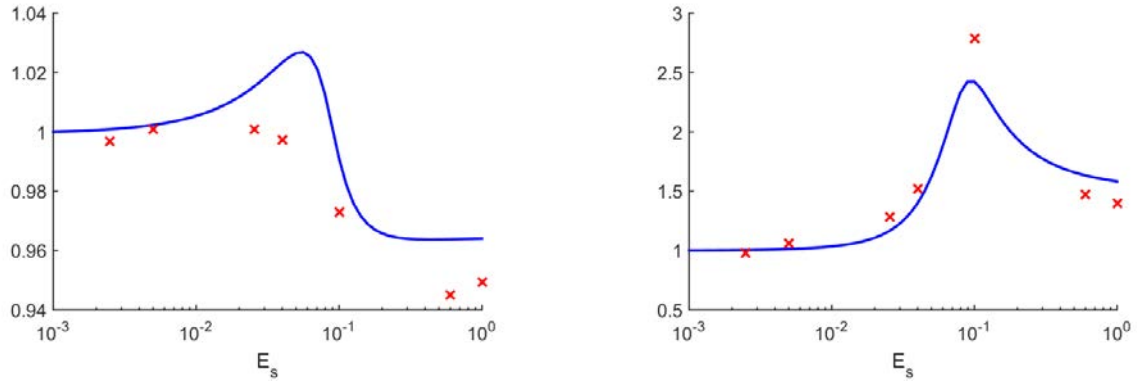


FIGURE 3.9: Évolution de la pulsation ω_2 (gauche) et du coefficient d'amortissement β_2 (droite), normalisés par la valeur du cas propre ($E_s = 0$).

3.2.3 Profils de concentration surfacique

La figure 3.10 montre l'évolution des profils de concentration surfacique et de leurs gradients pour les instants : $t = 4T_2,\ 4.25T_2,\ 4.5T_2,\ 4.75T_2$, pour 3 valeurs d'élasticité de surface : $E_s = 0.0025,\ 0.1,\ 1$. On choisit d'étudier à partir de la quatrième oscillation, car lors des 2 premières périodes, on observe un régime transitoire pendant lequel les profils sont irréguliers. Ce régime a pour origine la condition initiale non sphérique de la goutte. En effet, à l'équilibre, la goutte est sphérique et son profil de tensioactifs est uniforme. Or à l'instant initial, le profil est bien uniforme mais la goutte n'est pas sphérique. Il faut alors attendre 2 oscillations pour que le système devienne pseudo-périodiques. On a vérifié que si l'effet Marangoni n'est pas activé dans la simulation, alors les profils ne s'uniformisent jamais, et il existe toujours des gradients de Γ à l'interface à l'équilibre. À partir de la quatrième oscillation, les profils observés sont bien périodiques. L'intensité de l'effet Marangoni sera représenté par le nombre adimensionnel :

$$E_G^{loc} = \frac{R_G T}{\sigma_0} \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}, \tag{3.19}$$

qui représente l'élasticité de Gibbs locale. La figure 3.10 montre que l'effet Marangoni est très faible pour le cas à faible élasticité de surface $E_s = 0.0025$. C'est-à-dire que même si on observe des variations importantes sur le profil de Γ, celles-ci n'ont aucun effet sur les oscillations. Pour les cas les plus contaminés, l'effet Marangoni est le plus fort pour le cas $E_s = 0.1$, ce qui était attendu car c'est le cas au plus fort taux d'amortissement.

Pour la plus faible valeur de E_s, on note aussi que le profil de Γ semble montrer des variations qui ne peuvent être décrites par le mode 2 dans la base des harmoniques sphériques. Des variations de faible amplitude provenant de

modes d'ordres plus élevés semblent apparaître sur le profil de Γ, probablement liées à des courants parasites de faible amplitude dans la simulation, qui bien que faibles et sans incidence sur la dynamique globale, sont visibles dans ce cas où l'effet Marangoni est d'amplitude très faible. Dans les autres cas, la vitesse tangentielle générée par Marangoni est nettement plus importante que l'amplitude de ces courants parasites, ces derniers ne perturbent pas les résultats de la simulation.

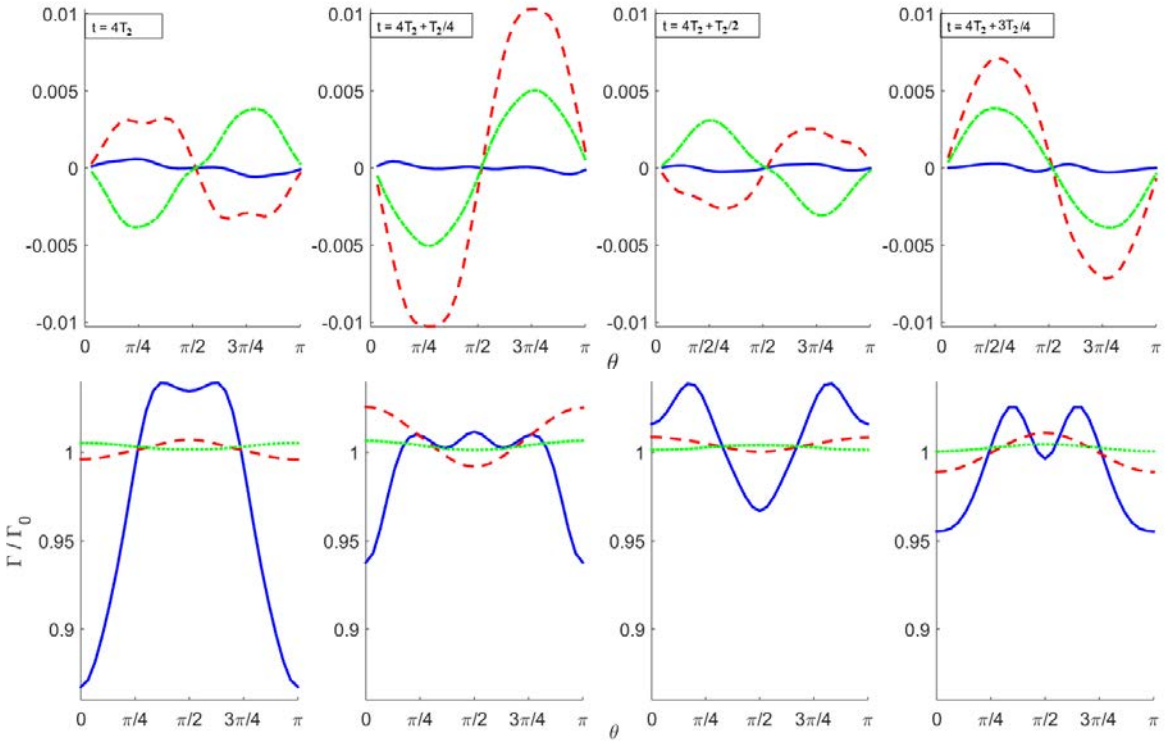


FIGURE 3.10: Profils de E_G^{loc} en haut et de concentration surfacique en bas pour 3 valeurs de E_s avec $Re_{osc} = 168$. Bleu, ligne pleine, $E_s = 0.0025$. Rouge, tirets, $E_s = 0.1$. Vert, tirets et pointillés, $E_s = 1$.

La variable E_G^{loc} possède des maxima locaux en $\theta = \pi/4,\ 3\pi/4$. La valeur absolue du maximum local de l'élasticité de Gibbs à chaque instant est appelée E_G^{max} et est tracée sur la figure 3.11. Son évolution dans le temps permet de voir le régime transitoire lors des premières oscillations, durant lequel l'écoulement s'adapte à la condition initiale imposée qui n'est pas l'état naturel du système, car le profil de tensioactifs n'est normalement pas uniforme lorsque l'énergie de déformation est maximale. À partir de la quatrième période, E^*_{max} évolue comme une sinusoïde amortie, dont le coefficient d'amortissement est β_2. Tracer l'enveloppe qui régit l'amortissement :

$$E_G^{max} \sim E_G^{max}(t = 0)e^{-\beta_2 t}, \tag{3.20}$$

permet d'extrapoler la valeur du premier maximum qui devrait exister en $t = 0$.

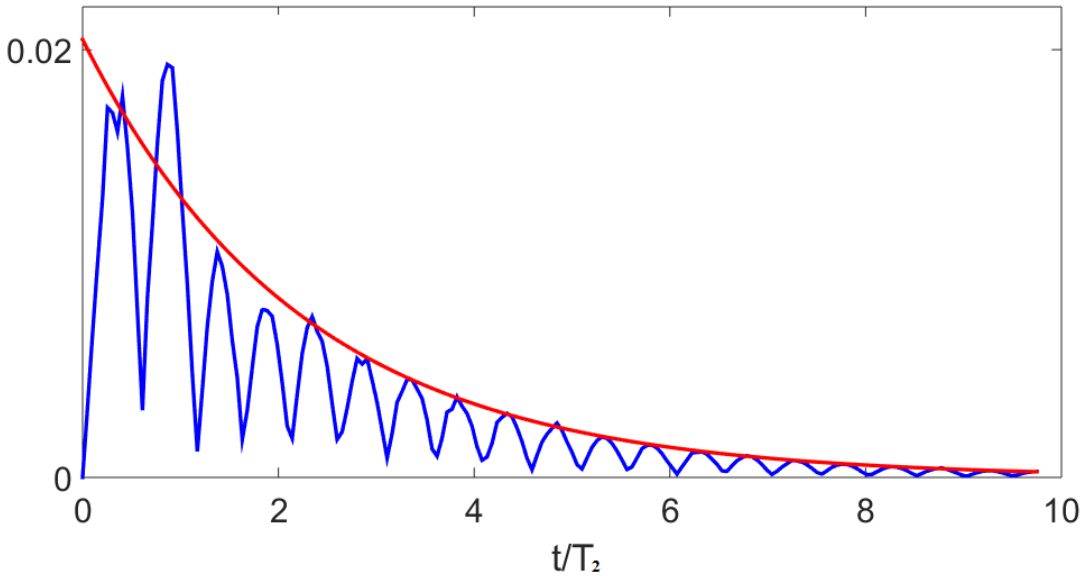


FIGURE 3.11: Variations E_G^{max} pour $Re_{osc} = 168$ et $E_s = 0.04$. L'enveloppe exponentielle décroît suivant le coefficient d'amortissement β_2 et est tracée pour envelopper correctement la courbe passé le régime transitoire, ce qui permet d'extrapoler E_G^{max} en $(t = 0)$.

Cette valeur permet de mesurer l'importance de l'effet Marangoni et la comparer de manière pertinente entre les différents cas. Il apparaît qu'elle suit l'enveloppe des maxima de β_2, ce qui met en évidence la relation entre l'évolution temporelle des profils de concentration et le coefficient d'amortissement des différents cas.

3.2.4 Dissipation visqueuse dans les phases continues

Pour s'intéresser à la dissipation visqueuse, on va calculer dans tout le domaine la dissipation volumique :

$$\psi(\mathbf{x}) = 2\mu \ \underline{\epsilon} : \underline{\epsilon}, \tag{3.21}$$

puis on intègre cette variable sur le domaine pour en déduire la dissipation visqueuse totale à un instant t :

$$\Psi = \int_D \psi(\mathbf{x}) \ dV. \tag{3.22}$$

La dissipation est reliée à l'énergie totale F, somme de l'énergie de surface et de l'énergie cinétique dans les fluides, par l'équation :

$$\frac{dF}{dt} = -2\beta_2 F = - < \Psi >, \tag{3.23}$$

où le symbole $< . >$ représente la valeur moyennée sur une période d'oscillation.

Les champs de dissipation sont représentés sur la figure 3.13. Ils sont tracés pour 4 valeurs de E_s : 0, 0.04, 0.1, 1. La première image est donc une goutte propre. La dissipation se concentre principalement en deux régions : d'une part près des pôles où l'écoulement est principalement potentiel mais où l'amplitude des déplacements est importante et, d'autre part, autour de $\theta = \pi/4$ ou $3\pi/4$ où la vorticité est importante à cause du développement des couches limites visqueuses. On notera δ l'épaisseur de la couche limite. Elle semble ne pas varier quand E_s évolue. Cependant, on observe clairement un déplacement de la couche limite depuis l'intérieur de la goutte vers l'extérieur, lorsque l'on augmente la quantité de tensioactifs. L'écoulement à l'intérieur de la goutte tend donc vers un écoulement potentiel lorsque E_s est important. La dissipation visqueuse a alors lieu à l'extérieur de la goutte en grande majorité. La viscosité du fluide externe étant plus grande que la viscosité interne, il est attendu que la dissipation totale augmente lorsque la vorticité se déplace vers l'extérieur.

Pour mieux visualiser l'évolution de la dissipation, on va introduire les paramètres $\Psi_{int} = \int_D \psi(\mathbf{x}) H(\phi)\ dV$ et $\Psi_{ext} = \int_D \psi(\mathbf{x})(1 - H(\phi))\ dV$. Ils sont représentés sur la figure 3.14. On constate que l'évolution de la dissipation totale dans les liquides se superpose avec celle du coefficient d'amortissement et que la dissipation à l'extérieur de la goutte domine pour les grandes valeurs de E_s.

3.2.5 Lien entre amortissement et effet Marangoni

On peut écrire une expression approchée de la dissipation dans les couches limites visqueuses :

$$\Psi_{CL} \sim \psi_{CL} V_{CL}, \tag{3.24}$$

où $\psi_{CL} \sim \mu \frac{\omega_2^2 R^2}{\delta^2}$. $V_{CL} \sim \pi R^2 \delta$ est le volume de la couche limite. La contrainte Marangoni peut être évaluée par :

$$\nabla_s \sigma = R_G T \nabla_s \Gamma \sim \mu \frac{\omega_2 R}{\delta} \tag{3.25}$$

En combinant les deux équations précédentes, on peut écrire :

$$\Psi_{CL} \sim R_g T \omega_2 R^3 \nabla_s \Gamma \tag{3.26}$$

Ainsi exprimée la dissipation ne dépend pas explicitement de l'épaisseur de la couche limite. Ceci explique que la dissipation peut varier significativement alors que l'épaisseur de la couche limite semble rester la même. On peut écrire une approximation de l'énergie totale du système comme :

$$F \sim \omega_2^2 a_2^2 \rho R^3. \tag{3.27}$$

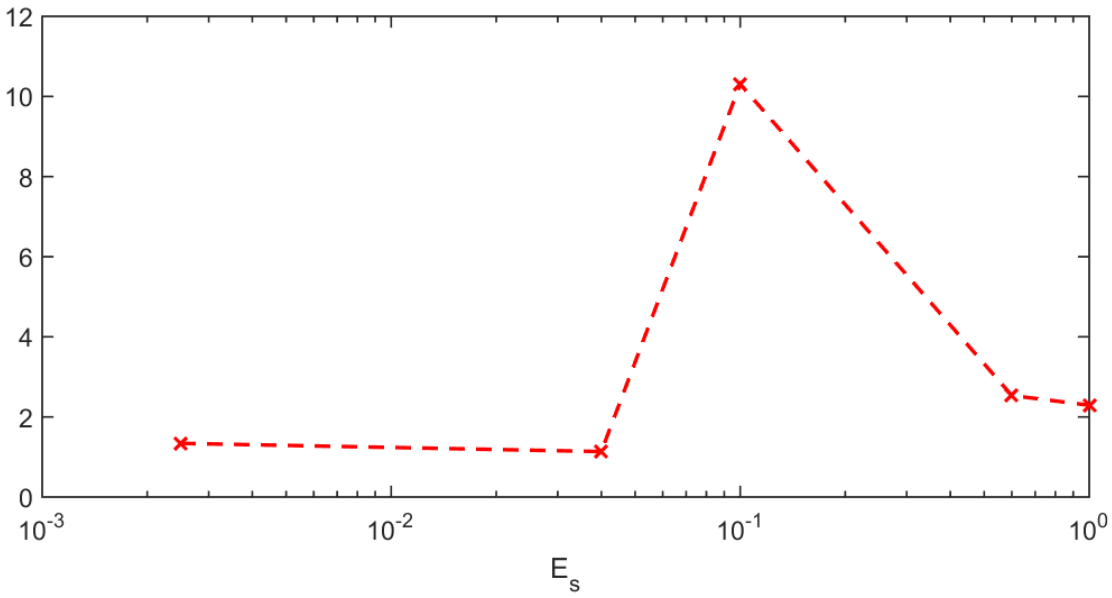


FIGURE 3.12: Variations de la valeur de E_G^{max} extrapolée en $t = 0$ normalisée comme dans l'équation 3.28 en fonction de E_s. $Re_{osc} = 168$.

En combinant les équations 3.23, 3.26, 3.27, on peut écrire :

$$\frac{\beta_2}{\beta_2^{propre}} \propto \frac{R_G T E_G^{max}(t=0)}{\rho \omega_2 R^3 a_2(t=0) \beta_2^{propre}} \tag{3.28}$$

Cette expression est représentée dans la figure 3.12 et donne un résultat similaire à la dissipation totale calculée à partir de la simulation. Ceci montre que la dissipation totale, comme le taux d'amortissement des oscillations sont proportionnels au maximum du gradient de la concentration surfacique.

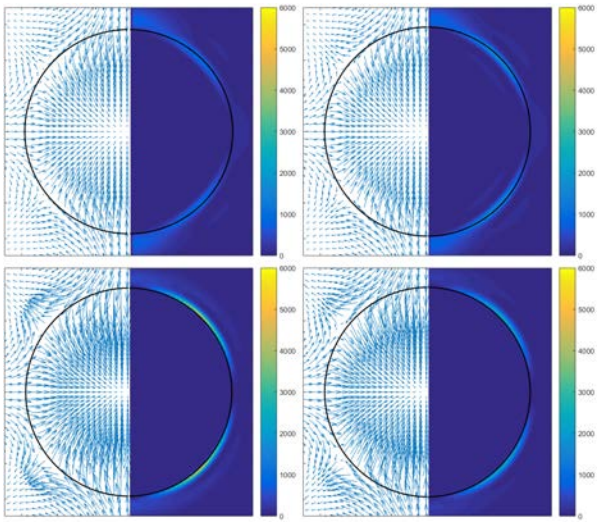


FIGURE 3.13: Champs de dissipation volumique et de vitesse à l'instant $t = 2T_2 + T_2/4$ lorsque la goutte est sphérique. De gauche à droite et de haut en bas : $E_s = 0,\ 0.04,\ 0.1,\ 1$.

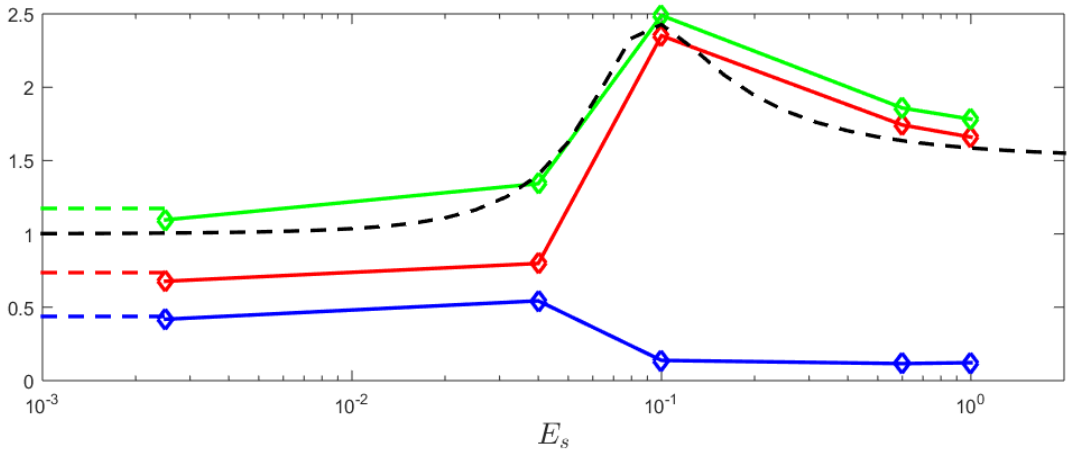


FIGURE 3.14: Dissipation à l'intérieur (bleu), à l'extérieur (rouge) de la goutte et dissipation totale dans le domaine (vert), normalisées par l'énergie mécanique totale du système et le coefficient d'amortissement d'une goutte propre, en fonction de E_s. En pointillés noirs, β_2/β_2^{propre}. Instant $t = 4T_2 + T_2/4$ lorsque la goutte est sphérique.

3.3 Couplage de l'ascension et des oscillations de forme

On aborde maintenant le cas des oscillations d'une goutte en ascension sous l'effet de la pesanteur. L'étude de la présence de tensioactifs à la surface d'une goutte en ascension a permis de mettre en évidence l'existence de très forts gradients de concentration à l'interface. Il est donc question de s'interroger sur l'influence de ces gradients sur les oscillations. L'état initial étant semblable à celui de l'étude des oscillations en l'absence de gravité de la section 3.2, on ne considérera toujours pas l'effet de l'amplitude de la déformation initiale et le problème dépend donc de cinq nombres adimensionnels indépendants. On pourra choisir par exemple : $\hat{\rho}$, $\hat{\mu}$, Re_{osc}, E_s, et Ma.

Le maillage utilisé est le même que celui utilisé dans la section 3.2, dont nous avons montré qu'il était suffisamment grand pour éviter les effets de confinements.

3.3.1 Post-traitement de la forme : Calcul de ω_2 et β_2 pour une goutte en ascension

Le post-traitement se fait comme pour le chapitre précédent, par décomposition de la forme en harmoniques sphériques, puis par l'étude de la fonction $a_2(t)$. Cependant, sous l'effet de la gravité, la goutte peut être légèrement déformée, même

malgré le faible nombre de Weber. Par exemple, pour $Re_{asc} = 70$ la déformation due à l'ascension se traduit par un mode 2 des harmoniques sphériques d'amplitude $a_2^{moy} = 0.004$. Pour cette raison, on retranche la forme moyenne autour de laquelle la goutte oscille à tout instant en calculant :

$$a_2^{moy}(t) = a_2(t) - \frac{1}{T_2}\int_{t-T_2/2}^{t+T_2/2} a_2(t')\ dt', \tag{3.29}$$

l'amplitude associée à la forme moyenne correspondant à la moyenne de l'amplitude à l'instant t.

3.3.2 Influence des oscillations sur la vitesse d'ascension : effet de masse ajoutée

Une fois les oscillations amorties, le régime permanent atteint sera le même que dans le cas d'ascension seule. Cependant, les oscillations de la goutte engendrent une variation de la vitesse Cette observation est en accord avec les simulations numériques de Lalanne & al. (2013) [35]. La force de masse ajoutée s'exprime ainsi pour une goutte se déplaçant à la vitesse $V_{asc}(t)$:

$$F_{MA} = \rho_o \frac{4\pi R^3}{3} C_M \frac{dV_{asc}}{dt}, \tag{3.30}$$

où C_M est le coefficient de masse ajoutée. Pour un ellipsoïde, il dépend uniquement du rapport de forme χ, rapport d'un des demi-axes du plan horizontal de l'ellipsoïde par le demi-axe vertical :

$$C_M = \frac{f(\zeta)}{2 - f(\zeta)}, \tag{3.31}$$

où la fonction f s'exprime à l'aide de $\zeta = (\chi^2 - 1)^{-1/2}$, comme :

$$f(\chi) = \begin{cases} 2(\zeta^2+1)(1 - \zeta cotan^{-1}\zeta) \text{ si } \chi < 1 \text{ (Forme allongée)} \\ (\zeta^2+1)\zeta cotan^{-1}\zeta - \zeta^2 \text{ si } \chi > 1 \text{ (Forme applatie)} \end{cases} \tag{3.32}$$

Le caractère oscillatoire de cette force va créer des oscillations de V_{asc} de pulsation ω_2, qui sont visibles dans la figure 3.15. Le nombre de Reynolds oscille légèrement autour de la courbe obtenue pour une ascension seule. Une fois les oscillations amorties, les deux courbes se superposent.

3.3.3 Effet de l'ascension sur les oscillations

3.3.3.1 Cas de référence : goutte oscillante en ascension sans tensioactifs

Lalanne & al. (2013) [35] ont pu mettre en évidence un couplage entre ascension et oscillations de forme. Ils ont observé un écart entre la pulsation

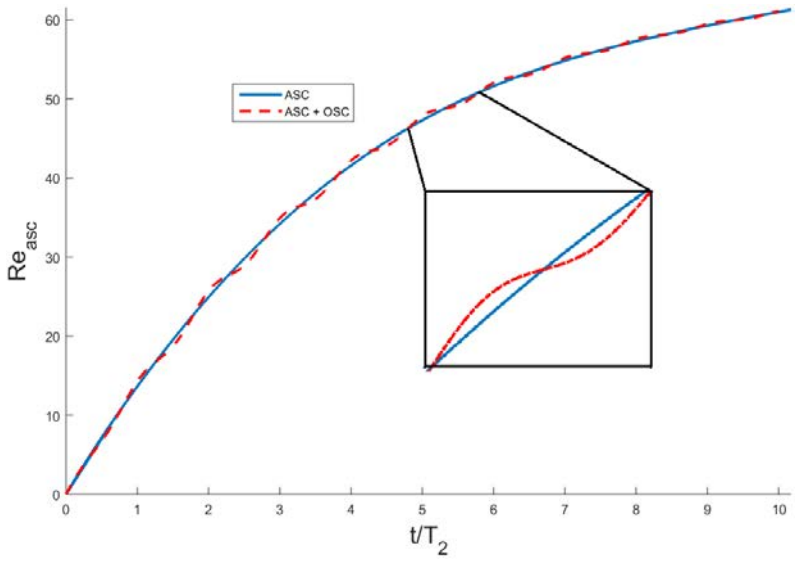


FIGURE 3.15: Evolution du Reynolds d'ascension d'une goutte d'heptane sphérique subissant des oscillations de forme en présence de tensioactifs, $Ma = 2$ et $E_s = 0.0025$.

et le coefficient d'amortissement par rapport aux valeurs obtenues en l'absence d'ascension d'autant plus grand que le nombre de Weber augmentait, pour des nombres de Reynolds d'oscillation dans la plage de 50 à 200. Ils ont trouvé que l'écart entre les échelles caractéristiques des oscillations avec et sans ascension pouvait être décrit par les expressions suivantes :

$$\frac{\omega_2}{\omega_2^{th}} = -0.0112We(t)^2 - 0.0218We(t) + 1 \tag{3.33}$$

$$\frac{\beta_2}{\beta_2^{th}} = 0.0887We(t)^2 + 0.1710We(t) + 1 \tag{3.34}$$

Dans nos simulations, $Re_{osc} = 168$ et se situe dans l'intervalle où ces expressions sont valides. Pour de faibles valeurs de We, qui ne dépasse jamais 0.1 dans notre cas, on peut donc utiliser ces modèles pour estimer l'influence de l'ascension sur les oscillations sans tensioactifs. Ils permettent de prévoir un écart dû à l'ascension de l'ordre de 0.27% sur la pulsation, et de 2.1% sur l'amortissement. Sachant que l'ascension seule n'affectera presque pas les oscillations, ce cas de figure permet de déterminer l'effet spécifique des tensioactifs sur les oscillations d'une goutte en ascension.

3.3.3.2 Évolution des profils de concentration

On peut prévoir que les profils de concentration seront totalement différents du cas sans ascension car le profil final de concentration en tensioactifs le long de l'interface sera identique à celui trouvé dans le cas de l'ascension seule lorsque

les oscillations auront été amorties.

Pour comparer la vitesse de l'ascension à celle de l'oscillation, on peut définir les vitesses caractéristiques : V_∞ pour l'ascension et $V_{osc} = \omega_2 R$. On en déduit le rapport des temps caractéristiques : $\frac{t_{osc}}{t_{asc}} \propto \frac{V_\infty}{V_{osc}} \propto \frac{Re_{asc}}{Re_{osc}}$. Ainsi :

- $\frac{Re_{asc}}{Re_{osc}} << 1$ signifie que l'ascension est très lente par rapport à l'oscillation, et donc que les oscillations seront dissipées bien avant que la goutte ne démarre sont mouvement d'ascension. Ce cas ne présente pas d'intérêt car il sera alors similaire au chapitre précédent.
- $\frac{Re_{asc}}{Re_{osc}} >> 1$ signifie que l'oscillation est très lente par rapport à l'ascension, et que par conséquent la vitesse d'ascension sera atteinte bien avant que les oscillations ne soient dissipées.
- $\frac{Re_{asc}}{Re_{osc}} \sim 1$ signifie que les oscillations et l'ascension se dérouleront à des vitesses similaires.

Dans nos simulations, $\frac{Re_{asc}}{Re_{osc}} \simeq 2$. On est donc dans la troisième situation. On voit déjà sur la figure 3.15 que l'on atteint une vitesse significative avant que les oscillations aient disparu.

Pour observer la différence entre les profils de tensioactifs avec et sans ascension, on considère la variable $E_G^{max}(t)$, qui est tracée sur la figure 3.16. On y compare le cas 1 : oscillations de forme, le cas 2 : ascension seules, et le cas 3 : ascension et oscillations. L'intensité de l'effet Marangoni du cas 2 est très similaire à celui du cas 3 sur les deux premières oscillations. La vitesse n'est pas suffisamment grande pour influencer les profils de tensioactifs et donc les oscillations. Au delà, les effets de l'ascension interviennent et commencent à influencer les profils de concentration de manière importante. La courbe du cas 2 montre la formation du fort gradient de Γ qui se développe à la frontière entre les zones propre et contaminée de l'interface. Le même phénomène se passe dans le cas 3. À partir de la troisième oscillation, les courbes des cas 2 et 3 se rejoignent et sont quasiment confondues. Pourtant les oscillations ont toujours lieu et restent bien visibles sur la courbe du cas 1.

3.3.3.3 Effets des tensioactifs sur le couplage ascension / oscillation

Lors d'expériences menées sur des gouttes d'heptane ascendantes et oscillantes dans de l'eau, Abi Chebel & al. (2012) [2] ont observé des gouttes montant à la vitesse d'une particule solide, mais oscillant avec les échelles de temps ω_2 et β_2 d'une goutte propre. Sur la figure 3.17, nous avons tracé l'évolution temporelle des maxima de l'amplitude en une échelle logarithmique. Ces points qui appartiennent à l'enveloppe exponentielle de l'amplitude des oscillations, se retrouvent donc une droite de coefficient directeur β_2. Ils sont tracés pour les cas $[E_s = 0.0025,\ Ma = 2]$, $[E_s = 0.1,\ Ma = 65]$ $[E_s = 1,\ Ma = 470]$, et comparés

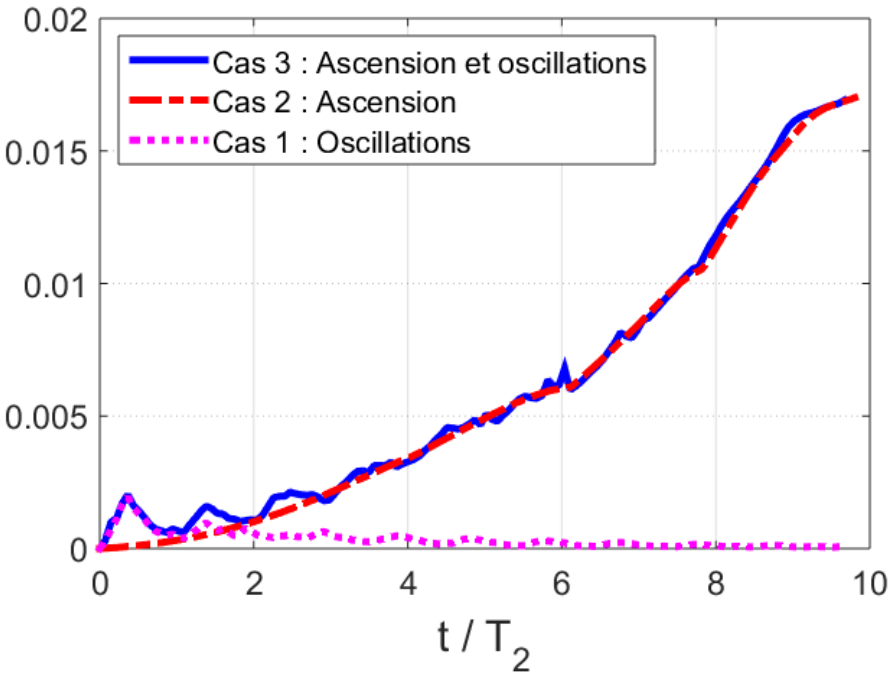


FIGURE 3.16: Evolution de $E^*_{max}(t)$. $E_s = 0.0025$, $Ma = 2$. Trois cas comparés : pointillés roses, cas 1 : oscillations de forme seules. Tirets rouges, cas 2 : ascension seule. Ligne bleue, cas 3 : ascension accompagnée d'oscillations de forme.

avec les cas sans ascension. Il apparaît que les courbes sont toutes superposées deux à deux, signifiant que le mouvement d'ascension n'affecte ni la pulsation ni le coefficient d'amortissement des oscillations.

On retrouve donc le résultat expérimental étonnant de Abi Chebel & al. (2012) [2] en considérant par exemple le cas $[E_s = 0.0025, Ma = 2]$ pour lequel on a vu dans la section 1 de cette partie que la vitesse d'ascension à $Ma = 2$ était celle d'une particule solide, même si l'interface n'était pas intégralement couverte et rigidifiée. On constate aussi que à $E_s = 0.0025$, la dynamique des oscillations est très proche de celle de la goutte propre. On a donc bien un cas où la goutte oscille comme une goutte propre, mais monte comme une particule rigide.

La figure 3.17 permet aussi de voir que les maxima forment bien une droite, ce qui implique que non seulement le coefficient d'amortissement est bien le même avec ou sans ascension lors des premières oscillations, où les profils de concentration sont quasiment identiques, mais aussi lors des oscillations suivantes, alors que les profils sont radicalement différents. Par exemple dans le cas $[E_s = 0.0025, Ma = 2]$, la moitié de l'interface est propre, tandis que l'autre est très contaminée, avec une concentration bien plus grande que Γ_0. Cela conduit à

des profils de dissipation radicalement différents, sans pour autant modifier le coefficient d'amortissement. La dissipation générée par les tensioactifs et le mouvement d'ascension n'a donc pas d'effets sur l'amortissement des oscillations.

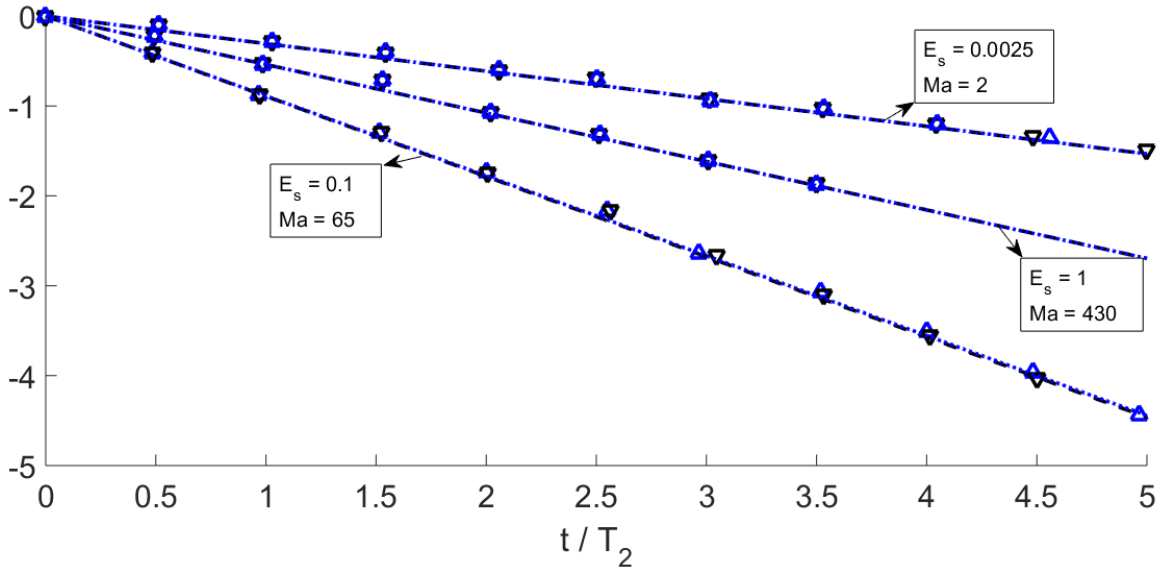


FIGURE 3.17: Évolution temporelle des maxima de $a_2(t)$ dans trois configurations avec une échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées. Noir : Oscillations seules. Bleu : Oscillations et ascension. Symboles : Position des maxima. Lignes discontinues : droites interpolées de coefficient directeur β_2.

3.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons conduit des simulations numériques visant à déterminer comment la dynamique de l'interface d'une goutte était influencée par la présence de tensioactifs adsorbés à son interface. Les configurations physiques abordées concernent des situations élémentaires basées sur les hypothèses suivantes :

- Nous avons considéré de faibles amplitudes de déformations de manière à nous concentrer sur le régime linéaire d'oscillation.
- Nous avons limité l'étude à des situations où la forme d'équilibre des gouttes restait proche d'une sphère.
- Nous avons négligé les transferts de tensioactifs entre l'interface et les phases internes et externes à la goutte, ce qui revient à décrire les situations où ces échanges sont lents par rapport aux oscillations.
- Nous avons négligé la diffusion moléculaire des tensioactifs le long de l'interface devant leur advection par l'écoulement.
- Nous avons relié la tension de surface à la concentration surfacique par une relation de proportionnalité qui suppose des tensioactifs dilués inter-

agissant peu entre eux.

Sous ces hypothèses, un certain nombre de conclusions intéressantes ont été obtenues.

Tout d'abord, l'étude des oscillations en l'absence de pesanteur a permis de démontrer la pertinence de la méthode numérique mise au point par comparaison avec les résultats analytiques disponibles. L'analyse des résultats a aussi montré le lien direct entre effet Marangoni et dissipation de l'énergie et mis en lumière que la taux d'amortissement des oscillations n'est pas une fonction croissante monotone de la concentration en tensioactif mais passe au contraire par un maximum pour une valeur particulière du nombre d'élasticité E_s.

En second lieu, l'influence de l'effet Marangoni sur l'ascension d'une goutte sous l'effet de la pesanteur a été étudié. On a retrouvé le phénomène connu d'augmentation de la traînée qui tend rapidement vers celle d'une sphère rigide. Nous avons cependant observé que la vitesse d'ascension d'une sphère rigide est atteinte pour des concentrations pour lesquelles toute l'interface n'est pas immobilisée. De plus, alors que le coefficient de traînée est bien une fonction monotone croissante de la concentration en tensioactifs (mesurée par le paramètre Ma) l'intensité de l'effet Marangoni (mesurée par le paramètre Ma^*) passe par un maximum pour une valeur donnée de la concentration. Ce résultat rappelle celui obtenu pour les oscillations, mais son interprétation est plus simple pour l'ascension. Lorsqu'on augmente Ma, le lieu où se trouve le gradient maximum de concentration se déplace vers l'avant de la goutte. Une fois qu'il a passé l'équateur, la vitesse de l'écoulement près de la surface diminue causant une diminution du cisaillement et donc de l'effet Marangoni qui le contrebalance.

Enfin, les oscillations d'une goutte en ascension ont été étudiées. Pour une goutte sphérique, il apparaît que les mouvement d'ascension et d'oscillation restent découplés. Ce résultat obtenu pour des interfaces propres par Lalanne et al. (2013) [35] est donc étendu ici pour des interfaces contaminées. Le plus surprenant est que, même lorsque les gradients de concentrations surfaciques engendrés par l'ascension sont beaucoup plus grands que ceux causés par les oscillations, la fréquence des oscillations et leur taux d'amortissement restent identiques à leur valeur pour une goutte immobile ayant un même niveau de contamination. Ceci permet d'expliquer le résultat expérimental surprenant de Abi Chebel et al. (2012) [2] qui avaient observés que les oscillations d'une goutte en ascension pouvaient être identiques à celle d'une goutte propre alors même que sa vitesse d'ascension correspondait à une interface totalement immobilisée par la présence de tensioactifs.

On voit donc, que bien que restrictives, les hypothèses formulées dans ce chapitre s'appliquent à des situations bien réelles correspondant aux cas d'interfaces contaminées par de faibles quantités de tensioactifs provenant d'impuretés. En revanche, pour des gouttes dans un environnement de composition chimique complexe, comme dans les émulsions pétrolières ou les milieux biologiques, la prise en compte d'une rhéologie interfaciale plus complexe est nécessaire. L'objet du chapitre suivant est d'aborder de telles situations en prenant en compte l'effet d'une viscosité interfaciale.

Chapitre 4

Simulation numérique d'une goutte en présence de viscosité interfaciale

4.1 Étude analytique du saut de contraintes à l'interface

4.1.1 Outils de calcul tensoriel pour la rhéologie

Le modèle choisi dans cette thèse pour prendre en compte des effets visqueux à l'interface est, comme pour Lu & Apfel (1991) [43] et Miller & Scriven (1968) [46], le modèle de Boussinesq-Scriven 1.42 présenté au chapitre 1. L'expression tensorielle donnée précédemment doit être transformée en une expression adaptée à la simulation numérique et à une formulation en terme de sauts de contraintes tangentielles et normales.
Dans cette section, on passe en revue les outils mathématiques qui seront utiles pour le développement de ce chapitre. Ils sont basés sur les lois d'algèbre pour un espace à trois dimensions. On rappelle que les variables notées en gras sont des tenseurs d'ordre 1, ou vecteurs, et que ceux soulignés sont des tenseurs d'ordre 2 décrits par des matrices. Les autres sont des scalaires. On adoptera aussi la notation d'Einstein, qui implique la sommation des indices répétés. Par exemple, $a_i b_i = \sum_{i=1}^{3} a_i b_i$.

4.1.1.1 Contraction simple ou produit scalaire

La contraction simple entre deux vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ conduit à un scalaire $c = \mathbf{a}.\mathbf{b}$. On l'exprime en fonction des coordonnées de $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$:

$$c = a_i b_i = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3. \tag{4.1}$$

4.1.1.2 Produit vectoriel

Le produit vectoriel de deux vecteurs, $\mathbf{c} = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ est défini à l'aide du symbole de Levi-Civita ϵ_{ijk} :

$$\epsilon_{123} = \epsilon_{312} = \epsilon_{231} = 1 \tag{4.2}$$

$$\epsilon_{321} = \epsilon_{213} = \epsilon_{132} = -1. \tag{4.3}$$

Dans tous les autres cas, c'est-à-dire si deux indices sont égaux, alors $\epsilon_{ijk} = 0$. Le produit vectoriel est alors défini ainsi :

$$c_k = \epsilon_{ijk} a_i b_j. \tag{4.4}$$

Le vecteur $\mathbf{c}$ peut aussi s'exprimer ainsi :

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_1 b_2 - a_2 b_1 \end{pmatrix}. \tag{4.5}$$

Ce produit peut être aussi utilisé entre un vecteur et une matrice $\underline{c} = \mathbf{a} \times \underline{b}$. Ces coordonnées s'écrivent ainsi :

$$c_{lm} = \epsilon_{ljk} a_j b_{km}. \tag{4.6}$$

Et pour $\underline{c} = \underline{b} \times \mathbf{a}$ on a :

$$c_{lm} = \epsilon_{ijm} a_j b_{li}. \tag{4.7}$$

4.1.1.3 La double contraction

La double contraction est notée par deux points « : »et s'effectue entre deux matrices. Le scalaire c résultant de l'opération s'exprime ainsi :

$$c = \underline{a} : \underline{b} = a_{ij} b_{ji}. \tag{4.8}$$

Il en résulte que la double contraction d'une matrice avec la matrice identité $\underline{I} = \delta_{ij}$ (où δ_{ij} est le symbole de de Kronecker égal à 1 si $i = j$ et à 0 sinon), permet de retrouver sa trace :

$$Tr(\underline{a}) = \underline{a} : \underline{I} = a_{ii}. \tag{4.9}$$

4.1.2 Développement du saut de contraintes

Pour un point situé sur l'interface, on se place dans le repère $(\mathbf{s},\ \mathbf{s}',\ \mathbf{n})$ où $\mathbf{n}$ est le vecteur unitaire normal à l'interface tandis que $\mathbf{s}$ et $\mathbf{s}'$ sont les vecteurs unitaires tangents à l'interface. La vitesse d'un point sur l'interface s'écrit $\mathbf{v} = v_n \mathbf{n} + \mathbf{v_s}$. Sa composante normale est donc v_n et $\mathbf{v_s} = v_s \mathbf{s} + v_{s'} \mathbf{s}'$ est le vecteur vitesse

projeté sur le plan tangent à l'interface. On appelle H la courbure moyenne et K la courbure de Gauss de l'interface, ainsi définies à l'aide du vecteur normal :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_s.\mathbf{n}, \tag{4.10}$$

$$K = -\frac{1}{2}(\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n}) : \nabla_s\mathbf{n}, \tag{4.11}$$

avec les notations définies dans la section 4.1.1.

L'équation 4.10 est similaire à l'équation 2.38. On définit aussi les courbures principales κ_1 et κ_2 suivant les directions tangentielles s et s' à l'aide du gradient du vecteur normal :

$$\nabla_s\mathbf{n} = -\begin{pmatrix} \kappa_1 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.12}$$

4.1.2.1 Simplifications générales

Commençons par exprimer les courbures H et K en fonction des courbures principales. La courbure moyenne est facile à exprimer :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_s.\mathbf{n} = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}. \tag{4.13}$$

Décomposons le calcul de la courbure gaussienne en deux étapes :

$$\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \kappa_1 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_2 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.14}$$

$$K = -\frac{1}{2}\begin{pmatrix} \kappa_2 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} : \begin{pmatrix} -\kappa_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\kappa_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}(-\kappa_2\kappa_1 - \kappa_1\kappa_2) = \kappa_1\kappa_2. \tag{4.15}$$

On rappelle l'expression du saut de contraintes au travers d'une interface visqueuse de viscosité de dilatation κ_v et de cisaillement ϵ_v, cette force F incluant également la contrainte Marangoni, déjà donnée précédemment :

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = {} & \nabla_s\sigma + (\kappa_v + \epsilon_v)\nabla_s(\nabla_s.\mathbf{v}) \\ & + \epsilon_v[2K(\mathbf{v} - \mathbf{nn}.\mathbf{v}) + \mathbf{n} \times \nabla_s(\mathbf{n}.\nabla_s \times \mathbf{v}) + 2(\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n}).\nabla_s(\mathbf{n}.\mathbf{v})] \\ & + \mathbf{n}[2H\sigma + 2H(\kappa_v + \epsilon_v)\nabla_s.\mathbf{v} - 2\epsilon_v(\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n}) : \nabla_s\mathbf{v}]. \end{aligned} \tag{4.16}$$

Pour simplifier cette expression, on utilise les formules suivantes :

$$\nabla_s.\mathbf{v} = \nabla_s.\mathbf{v_s} - 2H\mathbf{v}.\mathbf{n}, \tag{4.17}$$

$$(\nabla_s \times \mathbf{v}).\mathbf{n} = (\nabla_s \times \mathbf{v_s}).\mathbf{n}, \tag{4.18}$$

On peut alors réécrire l'équation 4.16 ainsi :

$$\begin{aligned}\mathbf{F} = \nabla_s\sigma + (\kappa_v + \epsilon_v)\nabla_s(\nabla_s.\mathbf{v_s} - 2Hv_n) + \epsilon_v[2K\mathbf{v_s} + \mathbf{n} \times \nabla_s(\mathbf{n}.\nabla_s \times \mathbf{v_s}) \\ + 2(\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n}).\nabla_s v_n] + \mathbf{n}[2H\sigma + 2H(\kappa_v + \epsilon_v)(\nabla_s.\mathbf{v_s} - 2Hv_n) \\ - 2\epsilon_v(\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n}) : (\nabla_s\mathbf{v_s} - v_n\nabla_s\mathbf{n})].\end{aligned} \tag{4.19}$$

Cette équation est la forme la plus simple qui puisse être écrite en l'absence d'hypothèses restrictives sur la géométrie des déformations. Elle fait intervenir toutes les composantes de la vitesse et les deux courbures principales.

4.1.2.2 Simplification pour une interface axisymétrique

On se place maintenant dans le cas d'une interface axisymétrique. La simplification qui en découle est importante et sera utile car les simulations effectuées dans toute la suite sont axisymétriques, comme celles du chapitre 3. Avec cette hypothèse, un point sur l'interface est repéré par le vecteur $\mathbf{x} = [x,\ 0,\ z]^T$ dans le repère des coordonnées cylindriques. Le vecteur normal unitaire s'écrit dans ce repère $\mathbf{n} = [n_x,\ 0,\ n_z]^T$. On peut aussi écrire, dans le repère sphérique ($\mathbf{s}$,$\mathbf{s'}$,$\mathbf{n}$) :

$$\nabla_s = [\frac{\partial}{\partial s},\ 0,\ 0]^T, \tag{4.20}$$

$$\mathbf{v_s} = [v_s,\ 0,\ 0]^T. \tag{4.21}$$

La courbure principale suivant $\mathbf{s'}$, représentée sur la figure 4.1, peut aussi s'exprimer :

$$\kappa_2 = -\frac{n_x}{x}. \tag{4.22}$$

Séparons maintenant les termes normaux $\mathbf{F_{svn}}$ des termes tangentiels $\mathbf{F_{svt}}$, en ne gardant que les termes visqueux on obtient :

$$\begin{aligned}\mathbf{F_{svt}} = (\kappa_v + \epsilon_v)\nabla_s(\nabla_s.\mathbf{v_s} - (\kappa_1 + \kappa_2)v_n) + \epsilon_v[2\kappa_1\kappa_2\mathbf{v_s} + \mathbf{n} \times \nabla_s(\mathbf{n}.\nabla_s \times \mathbf{v_s}) \\ + 2(\mathbf{n} \times \nabla_s\mathbf{n} \times \mathbf{n}).\nabla_s v_n]\end{aligned} \tag{4.23}$$

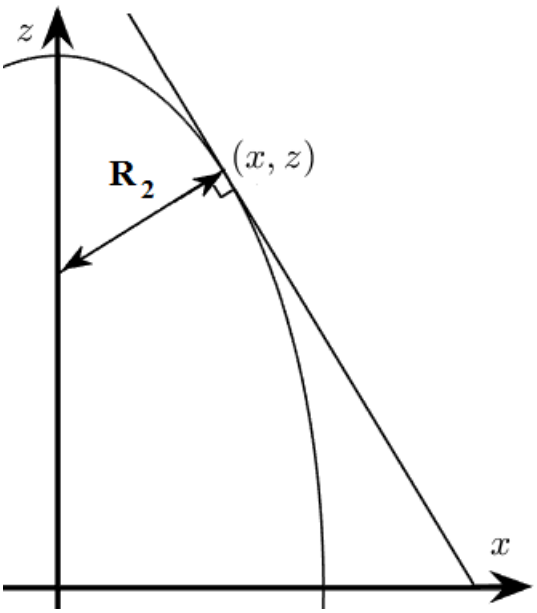


FIGURE 4.1: Représentation du rayon de courbure $R_2 = \frac{-1}{\kappa_2}$ en un point de coordonnées $(x,\ z)$ dans les conditions axisymétriques.

$$\mathbf{F_{svn}} = \mathbf{n}[(\kappa_1+\kappa_2)(\kappa_v+\epsilon_v)(\nabla_s.\mathbf{v_s} - (\kappa_1+\kappa_2)v_n) \\ - 2\epsilon_v(\mathbf{n}\times\nabla_s\mathbf{n}\times\mathbf{n}) : (\nabla_s\mathbf{v_s} - v_n\nabla_s\mathbf{n})]. \quad (4.24)$$

On note que l'on a retiré les termes de Marangoni et de Laplace dans ces expressions, pour ne se focaliser que sur les effets visqueux. Pour simplifier encore ces expressions, utilisons les équations 4.20 et 4.21 pour écrire ces égalités :

$$\nabla_s(\nabla_s.\mathbf{v_s}) = \frac{\partial^2 v_s}{\partial s^2}\mathbf{s}, \quad (4.25)$$

$$\mathbf{n}\times\nabla_s(\mathbf{n}.\nabla_s\times\mathbf{v_s}) = \mathbf{0}, \quad (4.26)$$

$$(\mathbf{n}\times\nabla_s\mathbf{n}\times\mathbf{n}).\nabla_s v_n = \frac{\partial v_n}{\partial s}\begin{pmatrix}\kappa_2 & 0 & 0\\ 0 & \kappa_1 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}.\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} = \kappa_2\frac{\partial v_n}{\partial s}\mathbf{s}, \quad (4.27)$$

$$(\mathbf{n}\times\nabla_s\mathbf{n}\times\mathbf{n}) : \nabla_s\mathbf{v_s} = \frac{\partial v_n}{\partial s}\begin{pmatrix}\kappa_2 & 0 & 0\\ 0 & \kappa_1 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} : \begin{pmatrix}\frac{\partial v_s}{\partial s} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} = \kappa_2\frac{\partial v_s}{\partial s}. \quad (4.28)$$

Avec ces équations, ainsi que l'équation 4.15, on peut alors simplifier les expressions de F_{svn} et F_{svt} et obtenir :

$$\mathbf{F_{svt}}.\mathbf{s} = (\kappa_v+\epsilon_v)\left[\frac{\partial^2 v_s}{\partial s^2} - \frac{\partial}{\partial s}\Big((\kappa_1+\kappa_2)v_n\Big)\right] + \epsilon_v[2\kappa_1\kappa_2 v_s + 2\kappa_2\frac{\partial v_n}{\partial s}] \quad (4.29)$$

$$\mathbf{F_{svn}}.\mathbf{n} = \left[\epsilon_v(\kappa_1-\kappa_2)(\frac{\partial v_s}{\partial s} - (\kappa_1-\kappa_2)v_n) + \kappa_v(\kappa_1+\kappa_2)(\frac{\partial v_s}{\partial s} - (\kappa_1+\kappa_2)v_n)\right] \quad (4.30)$$

4.1.2.3 Linéarisation autour de la forme sphérique

Lu & Apfel (1991) [43] et Miller & Scriven (1968) [46] ont effectué un développement similaire, pour le cas de petites amplitudes de déformations autour de la forme sphérique. Or, les sauts de contraintes tangentielles et normales 4.29 et 4.30 ont été présentés dans le cas d'une forme axisymétrique sans hypothèse sur l'amplitude de déformation. Dans cette partie, nous allons donc linéariser ces deux expressions autour de la sphère afin de vérifier que nous retrouvons les expressions proposées par Lu & Apfel [43] dans ce cas particulier. L'hypothèse des petites déformations implique que la coordonnée polaire r s'écrit :

$$r(\theta) = R(1 + \zeta(\theta)), \tag{4.31}$$

avec $\zeta \ll 1$. Alors on peut écrire pour les courbures principales :

$$\kappa_1 \sim \frac{1}{R}\Big(1 + \mathcal{O}(\zeta)\Big), \tag{4.32}$$

$$\kappa_2 \sim \frac{1}{R}\Big(1 + \mathcal{O}(\zeta)\Big), \tag{4.33}$$

dont il découle :

$$\kappa_1 + \kappa_2 \sim \frac{1}{R}\Big(1 + 1 + \mathcal{O}(\zeta)\Big) \sim \frac{1}{R}\mathcal{O}(\zeta^0), \tag{4.34}$$

$$\kappa_1 - \kappa_2 \sim \frac{1}{R}\Big(1 - 1 + \mathcal{O}(\zeta)\Big) \sim \frac{1}{R}\mathcal{O}(\zeta), \tag{4.35}$$

$$(\kappa_1 - \kappa_2)^2 \sim \frac{1}{R^2}\Big(1 - 1 + \mathcal{O}(\zeta)\Big)^2 \sim \frac{1}{R^2}\mathcal{O}(\zeta^2). \tag{4.36}$$

La plupart des termes intervenant dans les expressions des sauts à l'interface sont d'ordre zéro en ζ. Par exemple :

$$\frac{\partial^2 v_s}{\partial s^2} \sim \frac{||\mathbf{v}||}{R^2}\mathcal{O}(\zeta^0), \tag{4.37}$$

$$(\kappa_2 + \kappa_1)\frac{\partial v_n}{\partial s} \sim \frac{||\mathbf{v}||}{R^2}\mathcal{O}(\zeta^0). \tag{4.38}$$

En revanche, les termes facteurs de $(\kappa_2 - \kappa_1)$ sont d'ordre 1 ou 2 en ζ :

$$(\kappa_2 - \kappa_1)^2 v_n \sim \frac{||\mathbf{v}||}{R^2}\mathcal{O}(\zeta^2), \tag{4.39}$$

$$(\kappa_2 - \kappa_1)\frac{\partial v_s}{\partial s} \sim \frac{||\mathbf{v}||}{R^2}\mathcal{O}(\zeta), \tag{4.40}$$

de même que le terme incluant la dérivée des courbures :

$$\frac{\partial \kappa_1}{\partial s} v_n \sim \frac{||\mathbf{v}||}{R^2}\mathcal{O}(\zeta). \tag{4.41}$$

Pour effectuer la linéarisation, on ne garde que les termes d'ordre zéro en ζ. Il reste alors :

$$F_{sv} = \mathbf{n}\left[\kappa_v(\kappa_1+\kappa_2)(\frac{\partial v_s}{\partial s} - (\kappa_1+\kappa_2)v_n)\right] + \mathbf{t}\left[\epsilon_v(\frac{\partial^2 v_s}{\partial s^2} + 2\kappa_1\kappa_2 v_s) + \kappa_v(\frac{\partial^2 v_s}{\partial s^2} - (\kappa_1+\kappa_2)\frac{\partial v_n}{\partial s})\right]. \quad (4.42)$$

Le développement de l'équation donnée par Lu & Apfel (1991) [43], en ajoutant l'hypothèse axisymétrique aboutit exactement au même résultat. Dans la suite, nous réaliserons les simulations numériques à partir des expressions des sauts à l'interface non linéarisées 4.29 et 4.30.

4.2 Simulations numériques d'interfaces visqueuses

4.2.1 Présentation des méthodes numériques

Dans cette section nous discuterons des méthodes numériques qui ont été développées afin de prendre en compte les sauts de contraintes dus à la viscosité de surface avec la méthode *Level-Set / Ghost Fluid*. Comme cela a déjà été expliqué dans le chapitre 2, la prise en compte de ce saut ne pose pas de problème majeur, car la méthode permet déjà de prendre en compte un saut de contraintes normales, c'est-à-dire le terme de Laplace, et un saut de contraintes tangentielles, c'est-à-dire le terme de Marangoni. Le saut $\mathbf{F_{sv}}$ est donc décomposé en deux composantes, F_{svn} étant pris en compte de manière similaire au saut de pression de Laplace et F_{svt} pris en compte à l'aide de la matrice J de l'équation 2.53. La difficulté provient du calcul des dérivées des composantes de la vitesse, dans les directions normale et tangentielles à l'interface. La méthode la plus simple consiste à écrire, par exemple pour le terme de dérivée tangentielle de la vitesse tangentielle :

$$\frac{\partial v_s}{\partial s} = \mathbf{s}.\nabla(\mathbf{v}.\mathbf{s}) = \begin{pmatrix} -n_z \\ n_x \end{pmatrix}.\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}(-n_z v_x + n_x v_z), \quad (4.43)$$

ce qui demande de dériver les composantes du vecteur normal. Cette méthode simple ne donne pas de bons résultats. Les observations indiquent que la précision sur la dérivation de ces composantes du vecteur normal n'est pas suffisante.

Deux méthodes ont alors été proposées pour calculer correctement les dérivées des composantes de la vitesse. La première introduit un maillage sur l'interface à chaque itération. Les valeurs de la vitesse sont interpolées sur ce maillage pour

pouvoir ensuite différencier simplement ces valeurs suivant la coordonnée polaire θ. La seconde méthode utilise une extension hors de l'interface de la valeur de la vitesse tangentielle dans une zone proche de l'interface.

4.2.1.1 Première Méthode : Maillage de l'interface

La première étape de cette méthode revient à générer un maillage le long de la direction méridienne de l'interface. Pour ce faire, on commence par repérer les points d'intersection de l'interface avec le maillage eulérien initial du code à l'aide des changements de signe de la fonction Level set ϕ. Chaque fois qu'un changement de signe est repéré, on mémorise les coordonnées du point sur l'interface, x_{int} et z_{int}, ainsi que les composantes de la vitesse v_{tint} et v_{nint}, et les courbures κ_{1int} et κ_{2int}. Cette méthode a été expliquée précédemment dans la section 3.1.1.2. On exprime les coordonnées polaires en chaque point du nouveau maillage par :

$$\theta_{int} = \tan^{-1}(\frac{z_{int}}{x_{int}}), \tag{4.44}$$

$$r_{int} = \sqrt{x_{int}^2 + z_{int}^2}. \tag{4.45}$$

La dérivée suivant la direction tangentielle peut s'écrire facilement à l'aide des coordonnées polaires :

$$\frac{\partial}{\partial s} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}. \tag{4.46}$$

Cependant, on ne peut différencier directement les coordonnées de la vitesse en utilisant v_{tint}, r_{tint} et θ_{tint}. En effet celles-ci, bien que relativement correctement calculées, contiennent de faibles fluctuations de courte longueur d'onde, ce qui fausse énormément le calcul des dérivées.

La deuxième étape consiste donc à effectuer un filtrage gaussien pour calculer les dérivées des grandeurs qui nous intéressent. On utilise la méthode donnée par Macìa (2007) [44]. On définit la fonction gaussienne :

$$g(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi}} \exp(-\frac{\theta^2}{2\xi}), \tag{4.47}$$

où ξ est égal au carré de l'écart type de la fonction. Le filtrage d'une fonction bruitée $f_{bruit}(\theta)$ s'effectue alors à l'aide d'une convolution :

$$f_{lisse}(\theta) = g * f_{bruit}(\theta) = \int_0^\pi f_{bruit}(\tau) g(\theta - \tau) d\tau, \tag{4.48}$$

où $*$ représente l'opérateur de convolution défini pour $\theta \in [0 \ \ \pi]$. Cette opération peut être interprétée comme le calcul d'une valeur moyenne de la fonction f_{bruit}

en un point en pondérant les points alentours par le noyau gaussien. Le calcul des dérivées lissées se fait ensuite aisément à l'aide des égalités suivantes :

$$\frac{\partial f_{bruit}}{\partial \theta}|_{lisse} = \frac{-\theta}{\xi} g * f_{bruit}, \tag{4.49}$$

$$\frac{\partial^2 f_{bruit}}{\partial \theta^2}|_{lisse} = \frac{\theta^2 - \xi}{\xi^2} g * f_{bruit}. \tag{4.50}$$

Cette méthode permet de calculer les valeurs des sauts directement sur l'interface F_{svtint} et F_{svnint}. Cependant, il faut ensuite extrapoler $\mathbf{F_{sv}}$ sur le maillage eulérien d'origine pour pouvoir prendre en compte les sauts avec la méthode *Ghost fluid*. Au centre d'une maille à proximité de l'interface, que l'on repère à l'aide de la coordonnée polaire θ telle que $\theta_{int}(j) < \theta < \theta_{int}(j+1)$, la valeur du saut sera :

$$F_{svt} = F_{svtint}(j)(1-\alpha) + \alpha F_{svtint}(j+1). \tag{4.51}$$

Ce saut est ensuite pris en compte comme les autres sauts présentés dans le chapitre 2.

La valeur de ξ doit être choisie de telle sorte que la forme du profil dérivé soit cohérente avec la forme du profil d'origine, sans pour autant aplatir le profil. La figure 4.2 montre le profil de vitesse tangentielle, qui n'est pas lissé dans les simulations, et de sa dérivée tangentielle seconde obtenue par lissage pour $\xi = 0.126,\ 0.251,\ 0.377,\ 0.5027$, qui correspondent à des écarts-types de 1%, 2%, 3% et 4% du secteur angulaire d'angle π. La plus faible valeur permet d'obtenir un profil de vitesse tangentielle proche du profil non lissé, mais la dérivée seconde montre des irrégularités indésirables. La seconde valeur de ξ en revanche, permet d'obtenir un profil de vitesse tangentielle proche du profil non lissé mais aussi un profil de dérivée seconde régulier. Pour les valeurs plus élevées, la perte d'amplitude sur le profil des dérivées tangentielles lissés est trop importante et risquerait d'influencer la dynamique des oscillations de manière erronée. Pour la suite de l'étude, on utilisera donc $\xi = 0.251$ avec cette méthode.

4.2.1.2 Seconde Méthode : Extension de v_s et v_n

La deuxième méthode consiste à effectuer une extension des valeurs de v_s et v_n le long de la direction normale à l'interface, avec la même technique que celle utilisée pour l'expansion de Γ, présentée dans la section 2.2.6. On commence donc par calculer dans tout le domaine :

$$v_s = -n_z v_x + n_x v_z, \qquad v_n = n_x v_x + n_z v_z. \tag{4.52}$$

Les grandeurs v_s et v_n n'ont pas de signification physique en dehors de l'interface. Après extension, les nouvelles grandeurs $\tilde{v}_s$ et $\tilde{v}_n$ vérifient, à proximité de

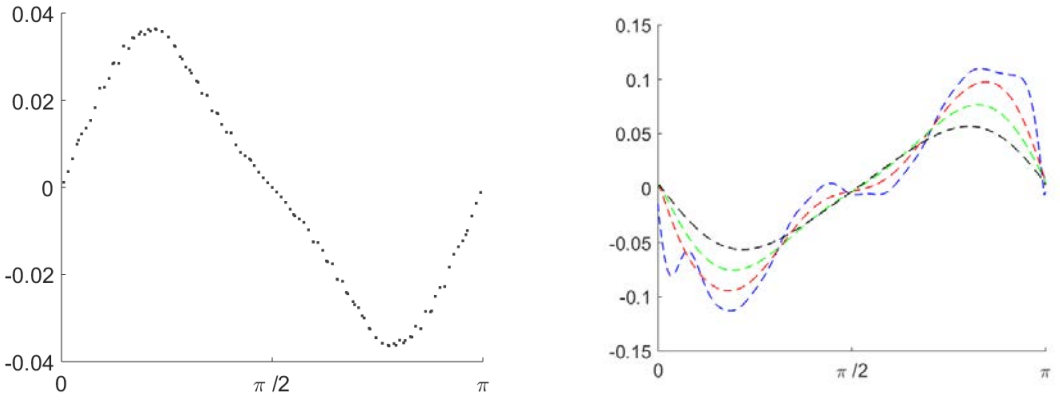


FIGURE 4.2: Profil non lissé de v_s à gauche et profils lissés de $\frac{\partial^2 v_s}{\partial s^2}$ à droite, obtenus par lissage avec 4 valeurs de ξ. Bleu : $\xi = 0.126$. Rouge : $\xi = 0.251$. Vert : $\xi = 0.377$. Noir : $\xi = 0.5027$. Profil à l'instant $t = T_2/4$, pour une goutte d'heptane dans de l'eau avec $Es = 0.1$, $\beta_d = \beta_s = 0$.

l'interface :

$$\frac{\partial \widetilde{v}_s}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \widetilde{v}_n}{\partial n} = 0. \tag{4.53}$$

On peut donc écrire les égalités suivantes :

$$||\nabla \widetilde{v}_s||^2 = (\frac{\partial \widetilde{v}_s}{\partial s})^2, \quad ||\nabla \widetilde{v}_n||^2 = (\frac{\partial \widetilde{v}_n}{\partial s})^2, \tag{4.54}$$

dont on déduit :

$$\frac{\partial \widetilde{v}_s}{\partial s} = \pm\sqrt{(\frac{\partial \widetilde{v}_s}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \widetilde{v}_s}{\partial z})^2}, \quad \frac{\partial \widetilde{v}_n}{\partial s} = \pm\sqrt{(\frac{\partial \widetilde{v}_n}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \widetilde{v}_n}{\partial z})^2}. \tag{4.55}$$

On calcule alors le laplacien surfacique de v_s à partir du laplacien classique : $\Delta_s = \Delta + 2H\frac{\partial}{\partial n} - \frac{\partial^2}{\partial n^2}$.

4.2.1.3 Adaptation du pas de temps

Afin de garantir une bonne stabilité des simulations, la condition *CFL* est modifiée pour s'adapter aux viscosités de surface. On définit le pas de temps vérifiant cette condition :

$$dt_v = CFL_v \frac{dx^3 \min(\rho_i,\ \rho_o)}{\max(\epsilon_v,\ \kappa_v)}. \tag{4.56}$$

Le nombre CFL_v doit vérifier $CFL_v \leq 1$. Dans nos simulations, on prend $CFL_v = 1$.

4.2.2 Validation géométrique

Pour valider l'efficacité de ces méthodes, on effectue des oscillations de forme de gouttes, similaires à celles de la section 3.2, puis on compare les profils de $\mathbf{F_{sv}}$, en posant $\epsilon_v = \kappa_v = 1$ à ceux de Lu et Apfel. La table 3.2 donne les paramètres physiques décrivant la goutte. Afin de s'assurer que les profils de vitesse sont cohérents, on désactive l'action de F_{svn} dans le saut des contraintes normales et de F_{svt} dans le saut des contraintes tangentielles, c'est-à-dire qu'on évalue l'importance des différentes composantes de ces forces interfaciales F_{svn} et F_{svt} sans qu'elles n'aient d'effet sur l'écoulement calculé. On extrait donc uniquement la précision avec laquelle les méthodes approchent les profils de vitesse, les courbures et leurs dérivées. On choisit une goutte contaminée telle que $E_s = 0.1$, pour laquelle la vitesse tangentielle n'est pas négligeable par rapport à la vitesse normale. L'amplitude initiale de la déformation reste $a_2(t = 0) = 0.1$.

La figure 4.3 montre les différents termes des équations 4.29 et 4.30 dans cette configuration afin de comparer leur importance relative. Le terme dominant dans F_{svn} est $\kappa_v(\kappa_1 + \kappa_2)^2 v_n$, tandis que le terme dominant dans F_{svt} s'écrit $-\kappa_v(\kappa_1 + \kappa_2)\frac{\partial v_n}{\partial s}$. Il semble logique que, dans un cas d'oscillations de forme à faible amplitude, les termes dominants soient facteurs de la viscosité de dilatation. On constate que les termes facteurs de v_n sont nuls au niveau des nœuds de l'interface, où cette dernière est nulle, et que les termes facteurs de v_s sont au contraire nuls au niveau des pôles et de l'équateur. On constate aussi les termes qui avaient été prédits d'ordre 2 ou supérieur dans la partie 4.1.2.3, comme les termes facteurs de $(\kappa_2 - \kappa_1)$, sont d'amplitudes nettement plus faibles que les autres.

La figure 4.4 montre les dérivées première et seconde des vitesses normale et tangentielle obtenus avec la méthode du maillage de l'interface et les compare à la théorie de Lu & Apfel (1991) [43]. La perte d'amplitude sur les dérivées de la vitesse tangentielle est une conséquence du lissage gaussien. En effet, afin de choisir un écart-type pour la gaussienne, il faut trouver un compromis entre respect de la forme initiale du signal et suppression du bruit. Ici, l'écart-type est défini par $\sqrt{\xi} = 0.08\pi$ pour la vitesse tangentielle et $\sqrt{\xi} = 0.04\pi$ pour la vitesse normale. La figure 4.5 montre les termes dominants dans F_{svt} et F_{svn} calculés avec la méthode du maillage de l'interface et comparés à la théorie de Lu & Apfel (1991) [43], à partir du champ de vitesse à l'instant où la goutte est sphérique pour la première fois, c'est à dire à $t = T/4$. Il apparaît qu'ils sont tous les deux calculés proprement avec cette méthode.
La figure 4.6 montre les composantes de $\mathbf{F_{sv}}$ calculées par la méthode du lissage gaussien et comparées à leurs profils théoriques. On obtient des profils relativement ressemblants dans les deux cas. Les erreurs sont manifestement dues à

l'écart observé sur les dérivées première et seconde de la vitesse tangentielle, qui jouent un rôle important, bien que moindre que celui des deux termes dominants de la figure 4.5.

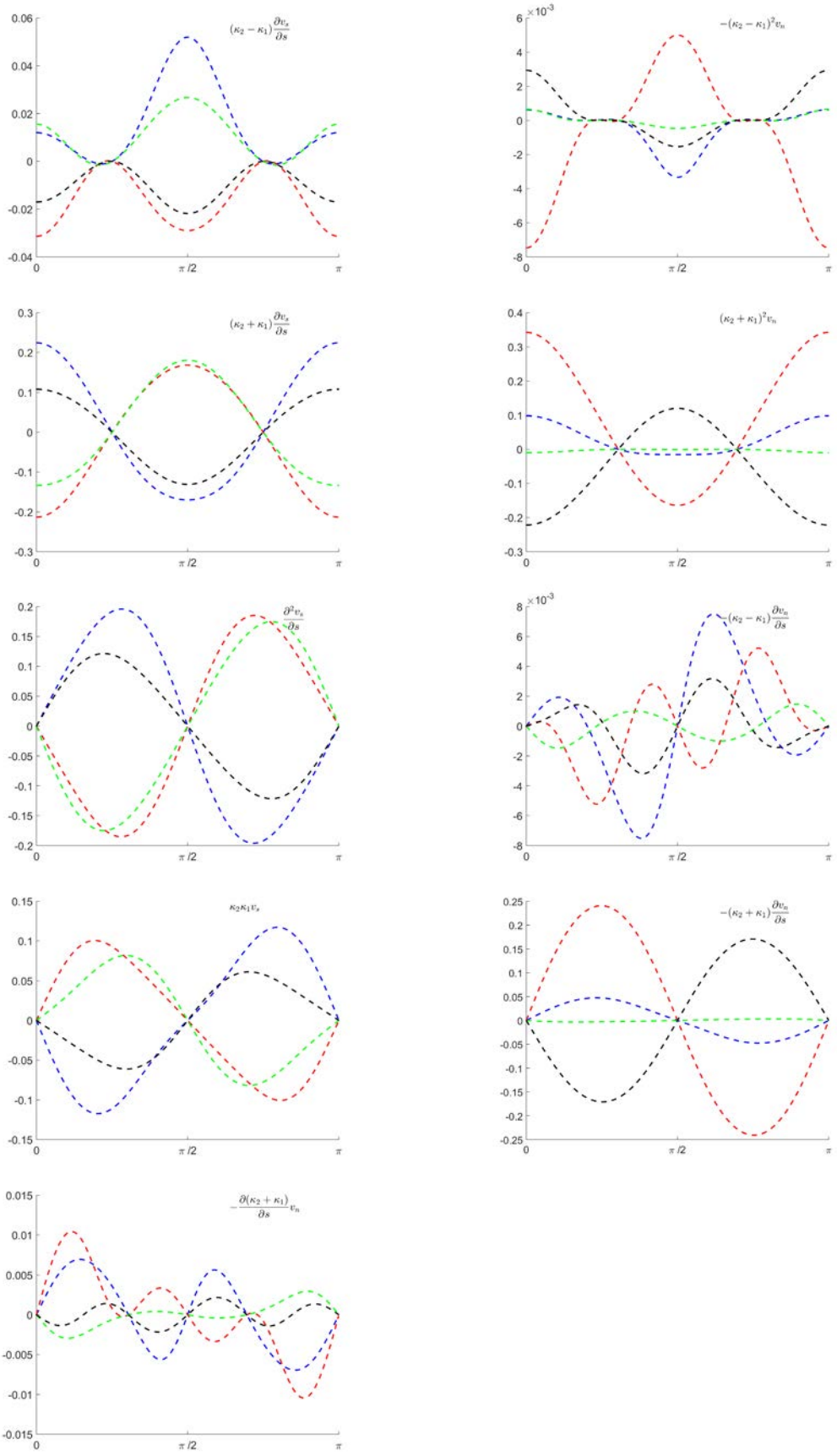


FIGURE 4.3: Profils des termes composant F_{svn} et F_{svt} issus de la théorie de Lu & Apfel (1991) [43] à 4 instants : $t = 0$, bleu, $t = T/4$, rouge, $t = T/2$, vert, $t = 3T/4$, noir. Tous les termes sont normalisés par R et ω^*.

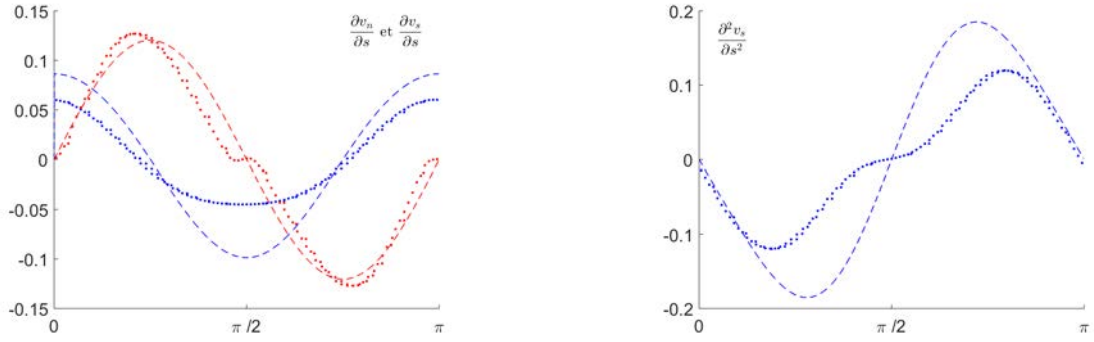


FIGURE 4.4: À gauche : Profils des dérivées de vitesse normale (rouge) et tangentielle (bleu) obtenus par la méthode du maillage de l'interface comparés à ceux de Lu & Apfel (1991) [43]. À droite : Profil de la dérivée seconde de la vitesse tangentielle obtenu par la première méthode comparés à ceux de Lu & Apfel. Tous les termes sont normalisés par R et ω^*.

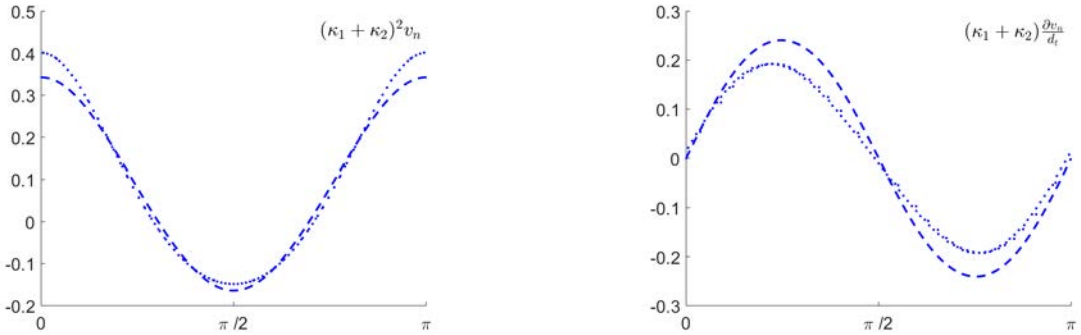


FIGURE 4.5: Profils du terme dominant dans F_{svn} à gauche et dans F_{svt} à droite. Pointillés : méthode du maillage de l'interface. Tirets : théorie de Lu & Apfel (1991) [43]. Tous les termes sont normalisés par R et ω^*.

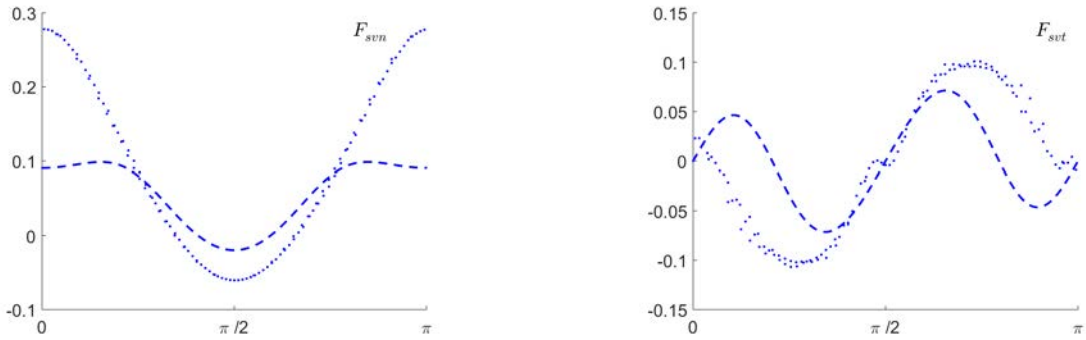


FIGURE 4.6: Profils de F_{svn} à gauche et de F_{svt} à droite. Pointillés : Profils obtenus par la méthode du maillage de l'interface. Tirets : Profils obtenus par la théorie de Lu & Apfel (1991) [43]. Tous les termes sont normalisés par R et ω^*.

Afin de vérifier la capacité de la méthode d'extension à calculer proprement une dérivée spatiale, on trace les profils de v_n et de sa dérivée tangentielle, qui interviennent respectivement dans le terme dominant de F_{svn} et F_{svt}, sur la figure 4.7. On note que dans ce cas, le profil de vitesse tangentiel est éloigné de la théorie linéaire, on se concentre donc sur la composante normale de la vitesse de l'interface. La propreté du profil dérivé et sa proximité avec le profil théorique est très encourageant pour la suite de l'étude pour des gouttes à interface visqueuse.

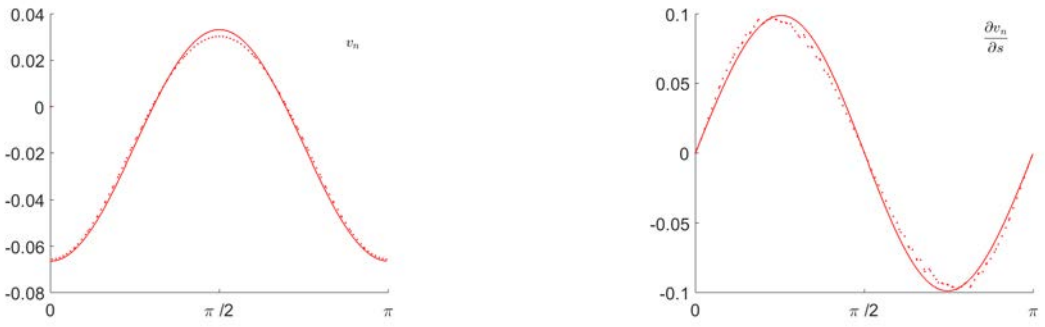


FIGURE 4.7: Profil de v_n à gauche et de sa dérivée tangentielle à droite, normalisés par R et ω^*. Goutte d'heptane dans de l'eau, $Es = 0$, $Re_{osc} = 168$.

4.2.3 Validation physique

Dans cette partie, on cherche à évaluer les performances des méthodes de calcul des dérivées dans un cas d'oscillations de forme dans lequel les viscosités de surface jouent maintenant un rôle. On prendra pour référence les paramètres ω_2 et β_2, prévisibles à l'aide de la théorie de Lu & Apfel ou de Miller & Scriven [43, 46]. Les effets de $\mathbf{F_{sv}}$ sont donc pris en compte dans le calcul du mouvement des fluides : la contrainte F_{svt} est ajoutée à la contrainte de Marangoni, comme dans l'équation 2.53, et la contrainte F_{svn} ajoutée à l'expression de saut de Laplace, selon la méthode numérique décrite au chapitre 2.

4.2.3.1 Méthode du maillage à l'interface

La figure 4.8 montre la fréquence et le coefficient d'amortissement d'une goutte propre, $E_s = 0$, en fonction de $\beta_d = \frac{\kappa_v}{\mu_o R}$ et $\beta_s = \frac{\epsilon_v}{\mu_o R}$ (μ_0 étant la viscosité de la phase externe), de valeurs égales. Le code permet d'effectuer des simulations sur plusieurs oscillations sous la condition $\beta_d,\ \beta_s \leq 100$. Au-delà, le calcul diverge. Cependant, il donne de bons résultats sous cette condition, tant sur ω_2 que sur β_2, avec moins de 15% d'erreur sur les deux paramètres. La convergence en maillage est observable dans le cas $\beta_d = \beta_s = 20$ avec 15, 30 et 45 mailles par

rayon. Les résultats sont très proches pour les deux maillages à 30 et 45 mailles par rayon. Le reste des simulations est donc effectué avec 30 mailles par rayon.

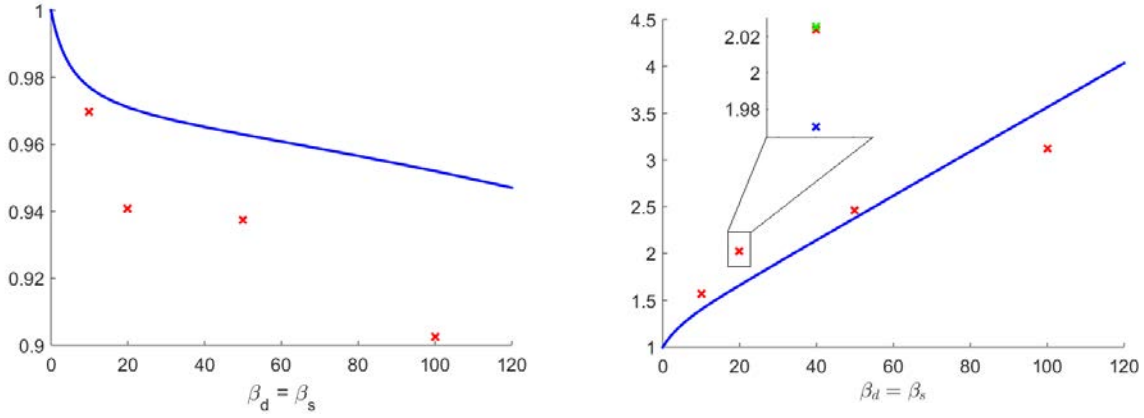


FIGURE 4.8: Évolution de ω_2 à gauche et de β_2 à droite en fonction de $\beta_d = \beta_s$, normalisés par la valeur pour une goutte non visqueuse, obtenus par la simulation numérique avec la méthode du maillage à l'interface (x) comparés aux résultats théoriques de Lu & Apfel [43] (ligne). Bleu : 15 mailles par rayon. Rouge, 30 mailles par rayon. Vert : 45 mailles par rayon. Goutte d'heptane dans de l'eau, $Es = 0$, $Re_{osc} = 168$.

Pour vérifier la qualité du calcul des sauts de contraintes à l'interface, on vérifie que les profils de vitesses normale et tangentielle et de leurs dérivées sont proches de la théorie de Lu & Apfel [43], dans un cas où il est assuré que les viscosités de surface ont une influence non négligeable sur la dynamique de l'oscillation. On choisit le cas $\beta_d = \beta_s = 20$, pour lequel le coefficient d'amortissement est multiplié par deux, comme le montre la figure 4.8. Il apparaît sur la figure 4.9 que toutes les composantes de la vitesse et de ses dérivées sont à nouveau très proches des profils théoriques. On remarque même que les profils des dérivées premières et seconde sont plus proches de la théorie que ne le sont les mêmes profils lorsqu'ils sont causés par l'effet Marangoni (figure 4.4 de la section précédente). Ce phénomène est dû au fait que le calcul de la dérivée de la vitesse tangentielle du cas Marangoni était effectué sans lissage ni extension. Le bruit généré par la discrétisation moins précise entraîne les écarts observés dans la figure 4.4. Il découle du bon calcul des profils de vitesse, une bonne concordance entre les profils des contraintes à l'interface représentés sur la figure 4.9. Les profils du cas de l'interface visqueuse prouvent la fiabilité de la méthode dans l'intervalle $\beta_d,\ \beta_s < 100$.

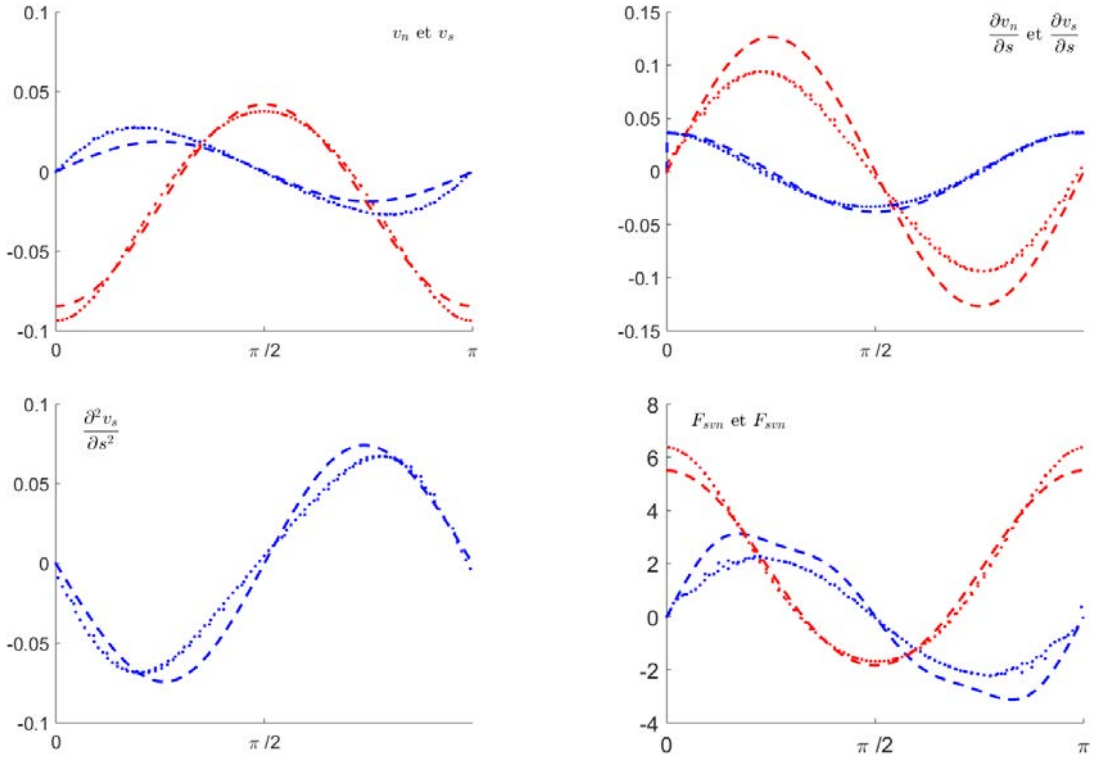


FIGURE 4.9: Profils à l'instant où la goutte passe par la forme sphérique, à $t = T_2/4$ des composantes normales (rouge) et tangentielles (bleu) de la vitesse et de ses dérivées, et de $\mathbf{F_{sv}}$. Tous les profils sont normalisés par R et ω^*. Goutte d'heptane dans de l'eau, $Es = 0$, $Re_{osc} = 168$, $\beta_d = \beta_s = 20$. Pointillés : simulations numériques. Tirets : Théorie de Lu & Apfel [43]

Il faut cependant noter que la précision du code est moins bonne lorsque β_s est grand et lorsque β_d est petit. En effet, le code ne décrit pas correctement la variation de l'amortissement lorsque β_s diminue, comme le montre la table 4.1. Les figures 4.10 montrent les profils de v_s, v_n, F_{svt} et F_{svn} dans le cas $\beta_d = 50$, $\beta_s = 0$ où l'erreur est importante aux instants $t = T_2/4$ et $t = T_2 + T_2/4$. Elles montrent que lors de la première oscillation, le calcul des profils de vitesse et des contraintes est précis et proche de la théorie. Cependant, lors de la deuxième oscillation, ces grandeurs sont largement sous estimées, ce qui concorde avec l'observation que le coefficient d'amortissement est surestimé.

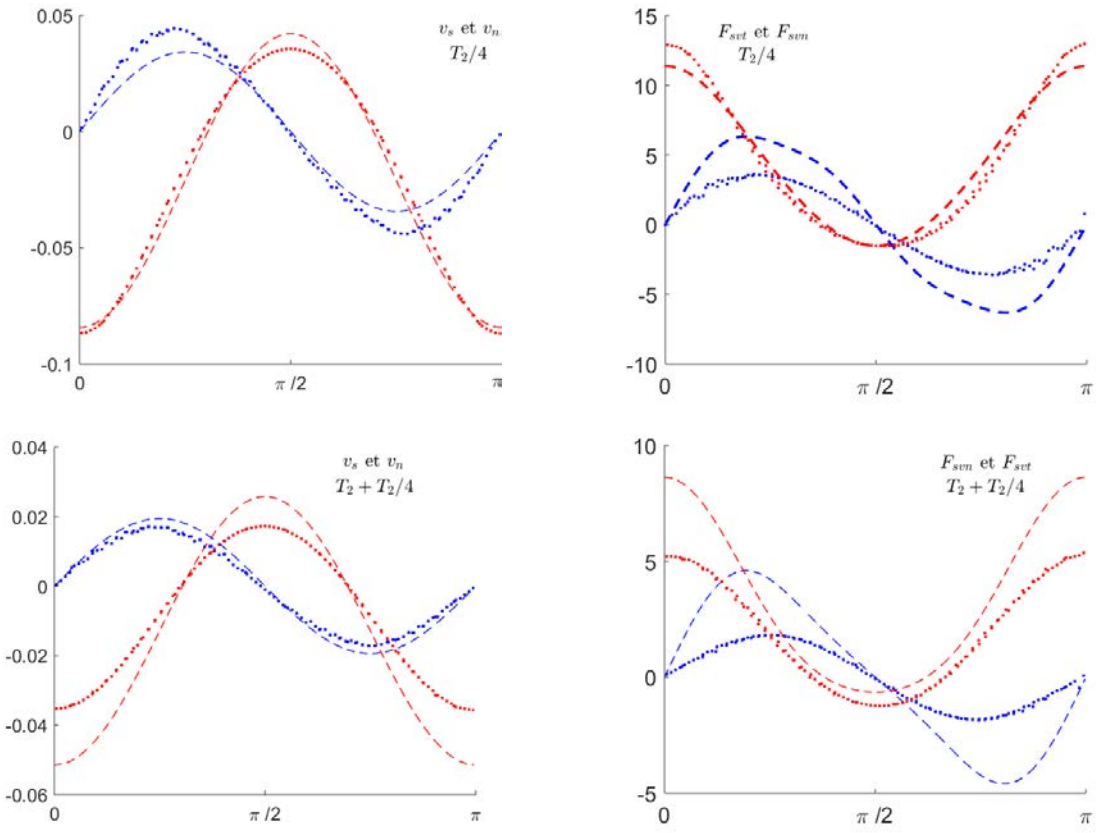


FIGURE 4.10: Profils des composantes normales (rouge) et tangentielles (bleu) de la vitesse à gauche et de $\mathbf{F_{sv}}$ à droite. En haut : instant $t = T_2/4$. En bas : $t = T_2 + T_2/4$. Pointillés : simulations avec la méthode de maillage de l'interface. Tirets : théorie de Lu & Apfel [43]. $\hat{\rho} = 1.46$, $\hat{\mu} = 2.5$, $E_s = 0$, $Re_{osc} = 168$.

β_d	β_s	β_2 numerique (s^{-1})	β_2 Lu & Apfel (s^{-1})	Erreur (%)
20	20	111	92	21
20	0	105	83	27
50	50	139	131	6
50	0	141	84	68

TABLE 4.1: Comparaison de coefficients d'amortissements calculés numériquement à l'aide de la méthode du maillage à l'interface et de la théorie de Lu & Apfel [43] pour $\beta_d \neq \beta_s$. $\hat{\rho} = 1.46$, $\hat{\mu} = 2.5$, $E_s = 0$, $Re_{osc} = 168$.

À partir de ces simulations validées sur la base du calcul théorique de Lu & Apfel [43], observons maintenant les champs de vitesse et de dissipation visqueuse lors du mouvement d'oscillation. Nous considérons des cas où les viscosités de surface sont égales et augmentent progressivement, causant une augmentation progressive du coefficient d'amortissement des oscillations : la figure 4.11 illustre ces champs de dissipation normalisés dans le cas d'une goutte propre, et de

viscosités de surface adimensionnelles β_s et β_d égales à 10, 20 et 50. L'augmentation du coefficient d'amortissement s'accompagne, de manière similaire à ce qui a été observé au chapitre 3 en présence d'effet Marangoni mais sans viscosité de surface, d'une translation de la zone de dissipation visqueuse depuis l'intérieur vers l'extérieur de la goutte. Pour les interfaces peu visqueuses, la dissipation a lieu à la fois dans le fluide interne et dans le fluide externe, à la fois dans les couches limites associées au mouvement d'oscillation, au voisinage de l'interface, ainsi que dans la partie potentielle de l'écoulement à des distances un peu plus grandes de l'interface (la dissipation étant particulièrement visible le long de l'écoulement aux pôles nord et sud). Pour les cas avec des interfaces plus visqueuses, la dissipation se fait presque uniquement dans le fluide externe.

Ce mouvement de la région où le maximum de la dissipation a lieu depuis l'intérieur vers l'extérieur de la goutte est lié au fait que le fluide le moins visqueux est à l'intérieur de la goutte. Pour une interface parfaitement mobile, le fluide le plus visqueux (externe) peut glisser sur l'interface et le maximum de vorticité est donc situé dans la couche limite qui se développe à l'intérieur de la goutte. En présence d'une grande viscosité de surface, les deux fluides subissent un important frottement à l'interface et c'est alors le plus visqueux qui dissipe le plus.

4.2.3.2 Méthode de l'extension

Dans cette partie, on s'intéresse aux performances de la méthode de l'extension sur un cas d'oscillation de goutte. La table 4.2 contient les valeurs de ω_2 et β_2 obtenues par la simulation numérique et comparées aux valeurs théoriques de Lu & Apfel [43]. La figure 4.12 montre l'évolution de ω_2 et β_2 en fonction de β_d lorsque $\beta_d = \beta_s$. La convergence en maillage y est aussi représentée pour le cas $\beta_d = \beta_s = 20$. Dans toutes les configurations, le coefficient d'amortissement obtenu numériquement est très proche de la valeur théorique et l'erreur ne dépasse pas 20 %, y compris lorsque $\beta_d \neq \beta_s$, pour des maillages comportant au moins 30 mailles par rayon et dans des cas où l'amortissement des oscillations est supérieur à 4 fois celui d'une goutte propre. Cette observation permet de valider la solidité de la méthode d'extension sur un cas physique.

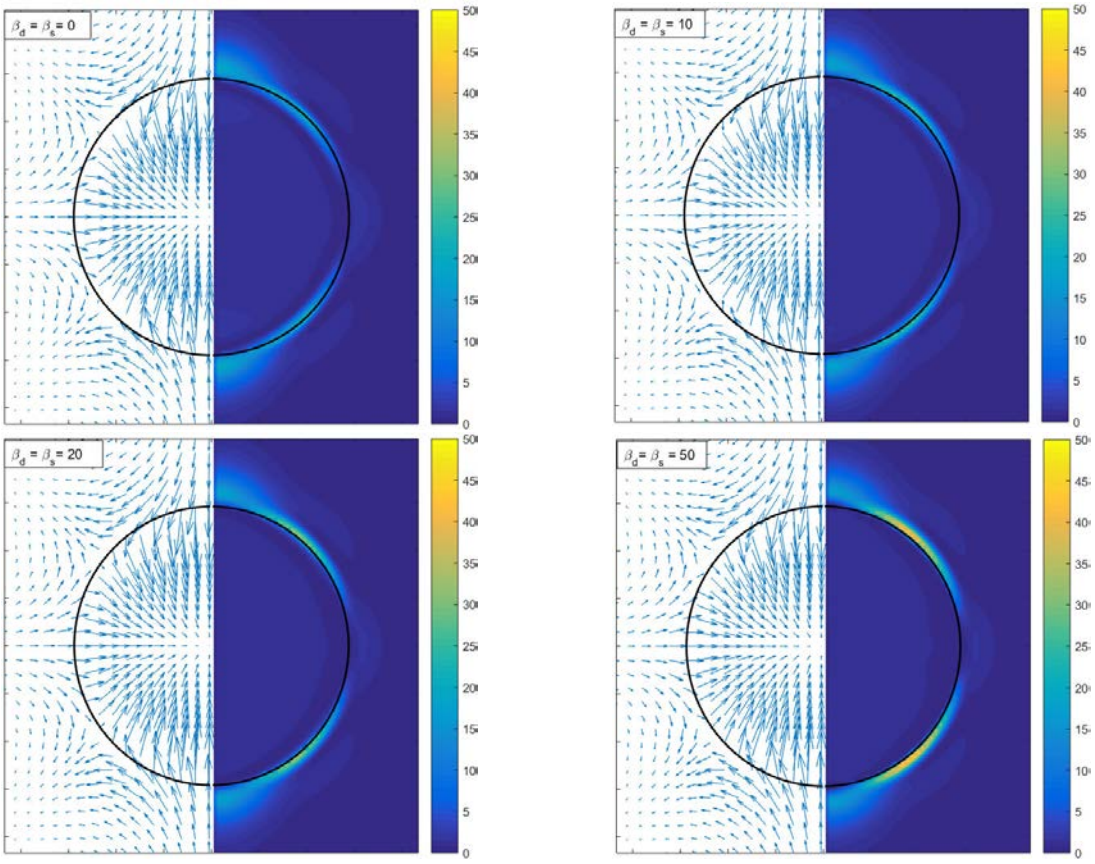


FIGURE 4.11: Champs de vitesse et de dissipation volumique normalisée par l'énergie mécanique du système, le coefficient d'amortissement d'une goutte propre et son volume à l'instant $t = T_2/4$ où la goutte est sphérique. De gauche à droite et de haut en bas : $\beta_d = \beta_s = 0$, $\beta_d = \beta_s = 10$, $\beta_d = \beta_s = 20$, $\beta_d = \beta_s = 50$.

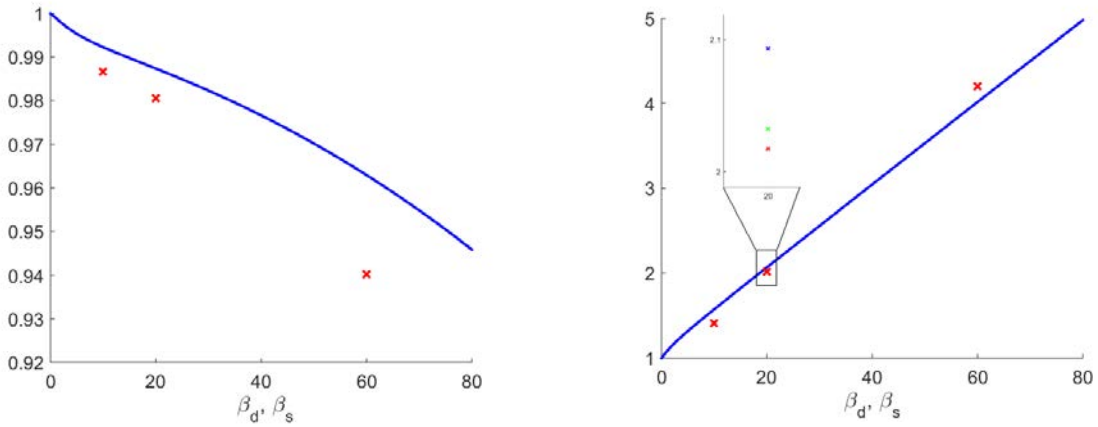


FIGURE 4.12: Evolution de ω_2 à gauche et de β_2 à droite en fonction de $\beta_d = \beta_s$, obtenus par la simulation numérique avec la méthode de l'extension (croix) comparés aux résultats théoriques de Lu & Apfel [43] (ligne). Bleu : 15 mailles par rayon. Vert, 30 mailles par rayon. Rouge : 45 mailles par rayon. $\widehat{\rho} = 1.46$, $\widehat{\mu} = 1$, $E_s = 0$ et $Re_{osc} = 168$.

β_d	β_s	β_2 numérique	β_2 Lu & Apfel	Erreur (%)
10	10	93	85	9
10	0	66	66	0
20	20	133	137	3
20	0	104	103	1
60	60	277	243	14
60	0	93	112	17

TABLE 4.2: Comparaison de coefficients d'amortissements calculés numériquement à l'aide de la méthode d'extension et de la théorie de Lu & Apfel [43] pour $\widehat{\rho} = 1.46$, $\widehat{\mu} = 1$, $E_s = 0$ et $Re_{osc} = 168$.

Les profils de vitesse à l'interface et de ses dérivées, ainsi que de F_{svn} et F_{svt} sont représentés sur la figure 4.13 et comparés à la théorie linéaire. Tous les profils sont très proches, mais on observe toutefois un bruitage assez important. De plus, dans le cas de la dérivée seconde, une dizaine de points surestimés d'un facteur 10 et un point, non représenté sur la figure, surestimé d'un facteur 100 par rapport à la théorie. Ces profils un peu bruités ne semblent cependant pas avoir d'effet majeur dans les simulations vu que le coefficient d'amortissement est correctement calculé.

Intéressons nous maintenant aux champs de dissipation obtenus numériquement avec la méthode d'extension représentés sur la figure 4.14. Ils sont représentés pour 5 cas. D'abord les deux cas $\beta_d = 10$, $\beta_s = [0,\ 10]$. Ensuite $\beta_d = 20$, $\beta_s = [0,\ 20]$. Ils sont aussi comparés à ceux d'une goutte propre et sans viscosités de surface $\beta_d = \beta_s = 0$. On observe d'abord, comme pour la méthode de maillage

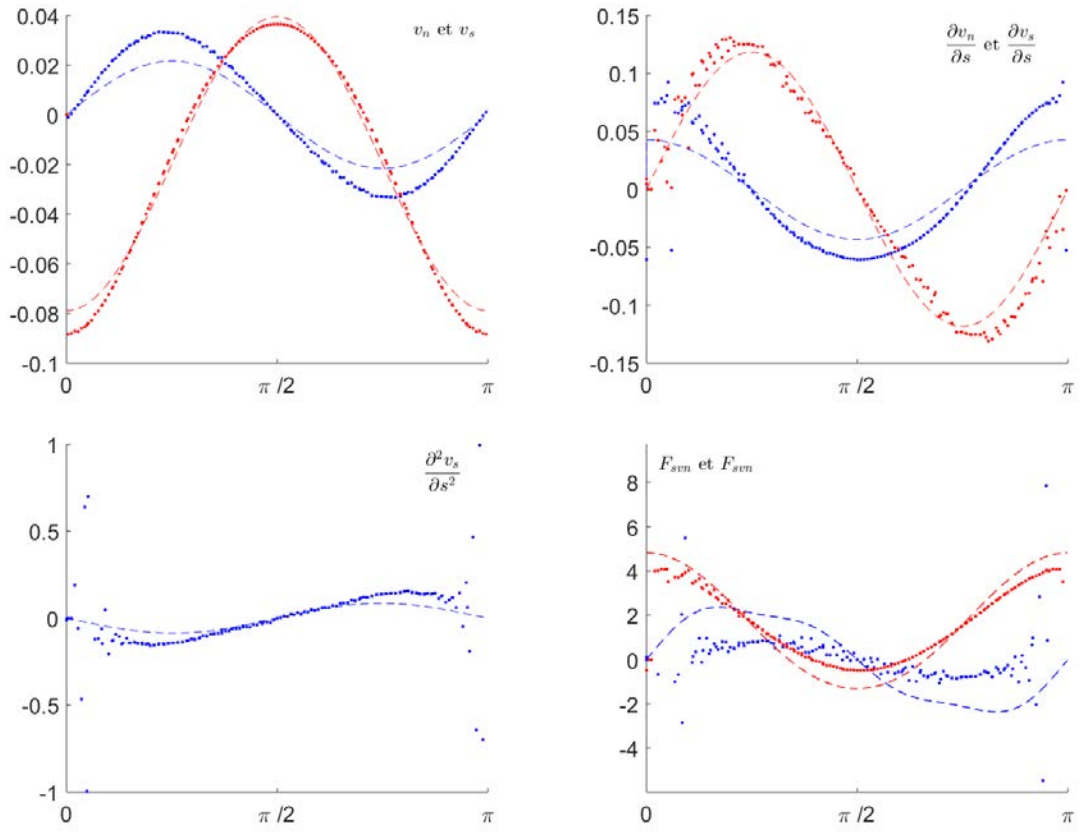


FIGURE 4.13: Profils de vitesse à l'interface et de ses dérivées obtenus avec la méthode d'extension (pointillés) à l'instant où la goutte est sphérique $t = T_2/4$ et comparés à la théorie linéaire (tirets). Profils normalisés par R et ω^*. Bleu : Composantes tangentielles. Rouge : Composantes normales. $\beta_d = \beta_s = 20$, $\widehat{\rho} = 1.46$, $\widehat{\mu} = 1$, $E_s = 0$ et $Re_{osc} = 168$.

à l'interface, une migration du lieu de la dissipation de l'intérieur vers l'extérieur de la goutte. Il apparaît aussi que, dans les cas où $\beta_s = 0$, la valeur maximum de la dissipation volumique dans les fluides est plus grande que lorsque $\beta_s \neq 0$. Cependant, la valeur de la dissipation intégrée sur tout le volume reste inférieure dans le cas où $\beta_s = 0$, ce qui est cohérent car, comme il a été montré dans le chapitre 3, le coefficient d'amortissement est lié directement à la dissipation totale dans les fluides. La présence d'une viscosité de cisaillement, en modifiant le profil de vitesse tangentielle à l'interface, modifie donc la distribution spatiale de la dissipation dans le fluide.

4.2.3.3 Confrontation des deux méthodes

Dans cette section, nous allons confronter les deux méthodes sur des cas similaires. Les simulations seront effectuées avec les paramètres suivants : $\hat{\rho} = 1.46$, $\hat{\mu} = 2.5$, $E_s = 0$, $Re_{osc} = 168$. Les maillages sont similaires pour les deux méthodes et comportent 30 mailles dans le rayon de la goutte, ce qui est suffisant pour obtenir un résultat convergé en maillage.

La figure 4.15 montre les profils des vitesses normale et tangentielle et de F_{svn} et F_{svt} à $t = T_2/4$ dans le cas où $\beta_d = \beta_s = 50$. Les taux d'erreur sur les coefficients d'amortissement obtenus avec les deux méthodes sont faibles : 6% pour la méthode de maillage de l'interface et 1% pour la méthode d'extension. On observe donc sans surprise que tous les profils obtenus par simulations concordent avec les profils théoriques. Il faut cependant noter que, pour la méthode d'extension, les points surestimés d'un facteur 100 ont été omis sur cette figure. Ces points n'apparaissent qu'avec la méthode d'extension car celle-ci n'utilise pas de lissage comme la méthode de maillage de l'interface, ce qui explique l'absence de bruit avec cette méthode.

La figure 4.16 montre les profils des vitesses normale et tangentielle et de F_{svn} et F_{svt} à $t = T_2 + T_2/4$ dans le cas où $\beta_d = 50$ et $\beta_s = 0$. Dans ce cas, la méthode d'extension permet d'obtenir un résultat nettement meilleur sur le coefficient d'amortissement : 68% pour la méthode de maillage de l'interface contre 16% pour la méthode d'extension. Les profils lors de la seconde oscillation sont déjà largement sous estimés par rapport à la théorie avec la méthode de maillage de l'interface, tandis que la méthode d'extension donne des profils nettement meilleurs.

Ces figures montrent que la méthode d'extension reste plus fiable et plus prometteuse que la méthode du maillage de l'interface. Bien que cette dernière soit sensiblement plus précise dans le calcul des profils de vitesse, elle ne permet pas de capturer correctement l'effet de β_s.

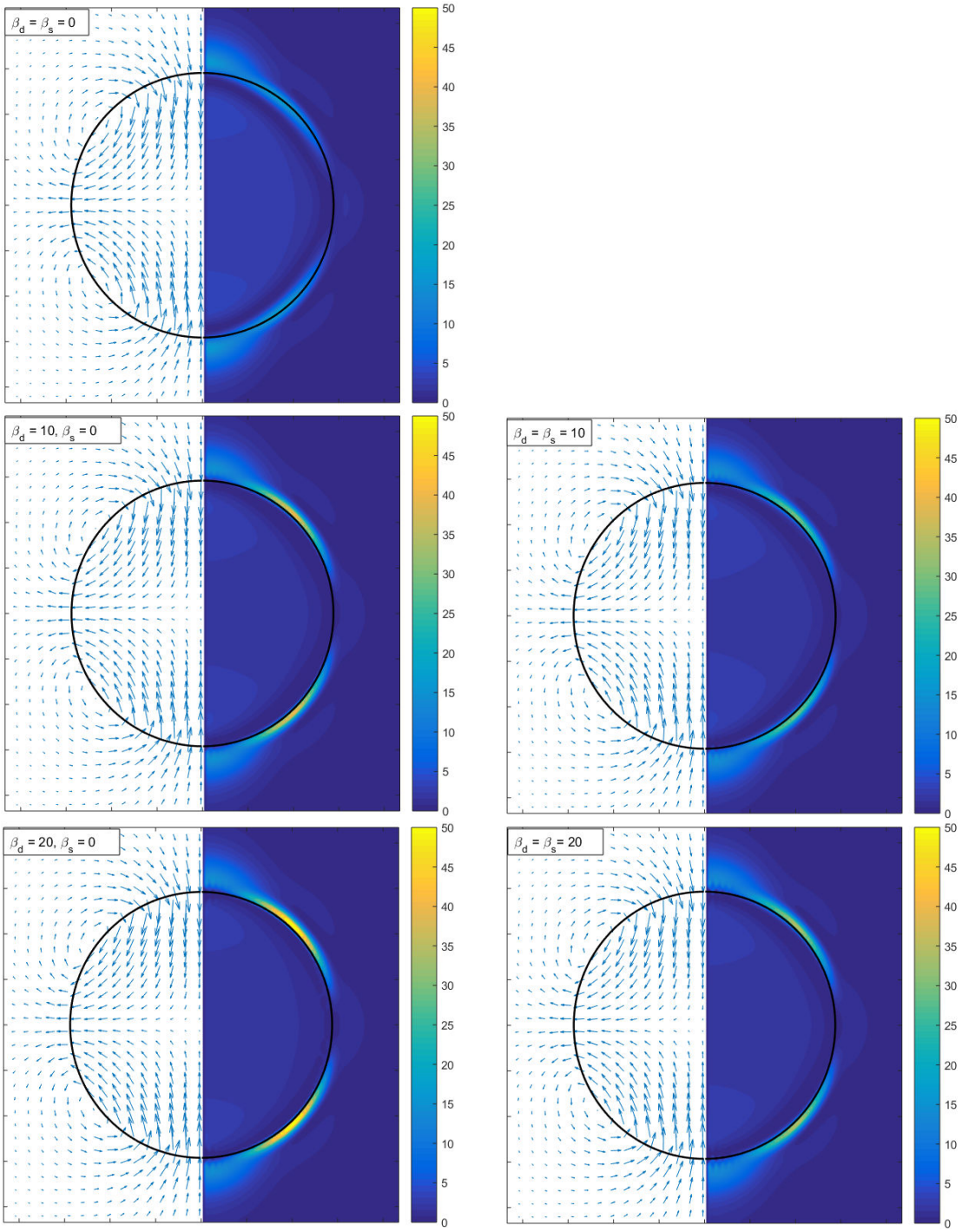


FIGURE 4.14: Champs de vitesse et de dissipation volumique normalisée par le volume de la goutte, le coefficient d'amortissement d'une goutte propre et par l'énergie mécanique du système à l'instant $t = T_2/4$ où la goutte est sphérique et pour $\widehat{\rho} = 1.46$, $\widehat{\mu} = 1$, $E_s = 0$ et $Re_{osc} = 168$.

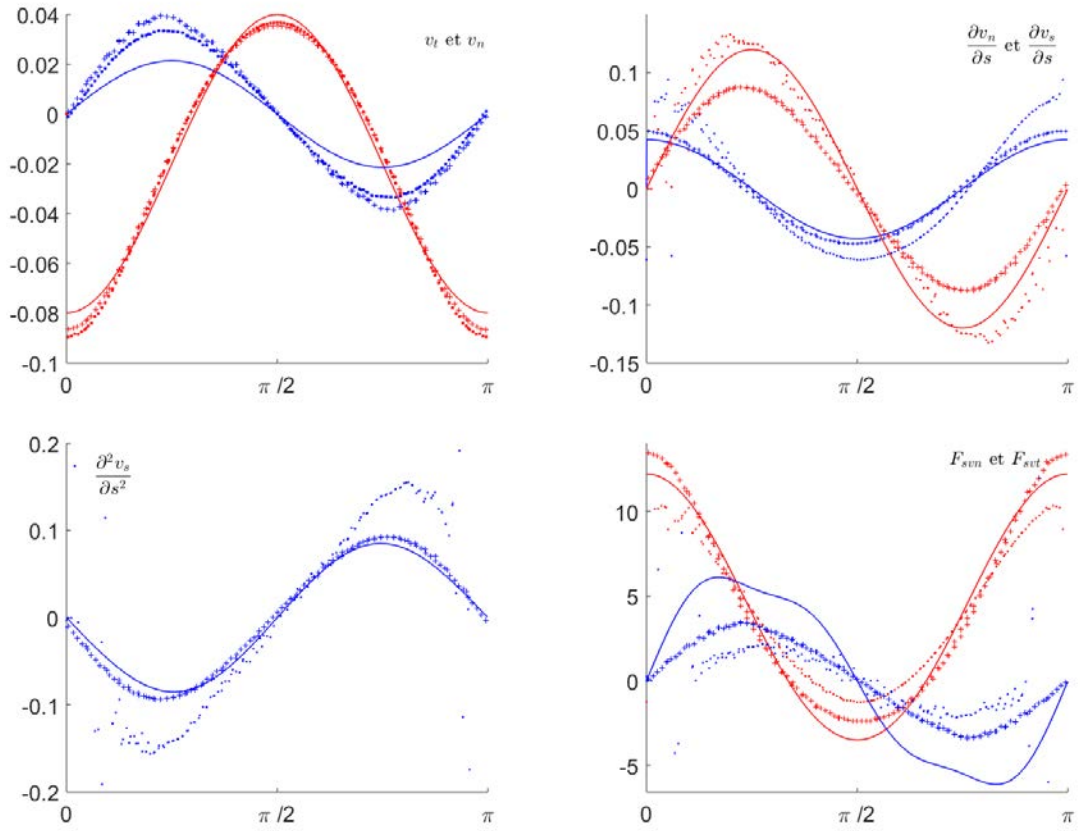


FIGURE 4.15: Profils de vitesse à l'interface et de ses dérivées obtenus avec la méthode d'extension (pointillés) à l'instant où la goutte est sphérique $t = T_2/4$ et comparés à la théorie linéaire (tirets). Bleu : Composante tangentielle. Rouge : Composantes normales. $\beta_d = \beta_s = 20$, $\widehat{\rho} = 1.46$, $\widehat{\mu} = 1$, $E_s = 0$ et $Re_{osc} = 168$.

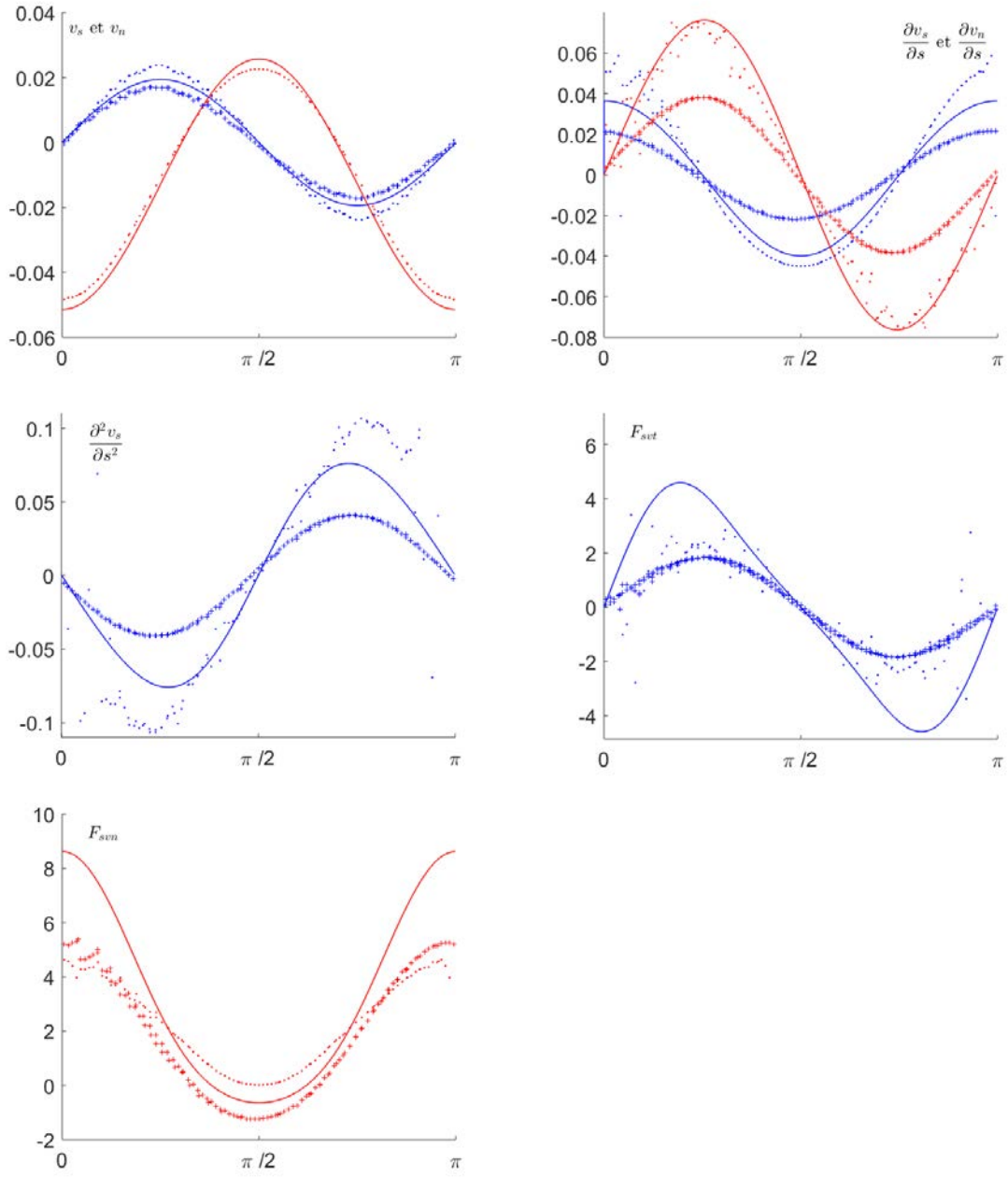


FIGURE 4.16: Profils de vitesse à l'interface et de ses dérivées obtenus avec la méthode d'extension (pointillés) et la méthode de maillage de l'interface (croix) à l'instant où la goutte est sphérique $t = T_2 + T_2/4$ et comparés à la théorie linéaire (ligne). Bleu : Composantes tangentielles. Rouge : Composantes normales. $\beta_d = 50$, $\beta_s = 0$, $\widehat{\rho} = 1.46$, $\widehat{\mu} = 1$, $E_s = 0$ et $Re_{osc} = 168$.

4.2.4 Conclusion

Dans cette partie, un développement analytique de l'expression du saut des contraintes tangentielle et normale à l'interface selon le modèle de Boussinesq-Scriven a été proposé. La prise en compte de ce saut de contraintes permet de considérer une interface visqueuse sous la seule condition axisymétrique avec une amplitude de déformation quelconque. Ce modèle est utile pour modéliser des effets sur la dynamique de l'écoulement qui apparaissent pour des concentrations en tensioactifs adsorbés un peu plus importantes que dans le cas de simple contamination comme au chapitre précédent où l'effet Marangoni était la force interfaciale dominante.

Deux méthodes numériques ont été proposées pour calculer les dérivées de la vitesse à l'interface dans la direction tangentielle : l'une à base d'un lissage gaussien des profils sur un maillage défini sur l'interface, et l'autre basée sur l'extension des profils de vitesse tangentielle de l'interface dans les fluides. Le lissage permet de contourner les problèmes de bruitage sur les profils, très importants sur la dérivée seconde en particulier. La méthode d'extension parvient cependant à la calculer proprement sans passer par cette étape de lissage. Les deux méthodes ont pu être testées validées sur leur capacité à calculer correctement les profils des dérivées tangentielles première et seconde des composante de la vitesse interfaciale dans un cas où les viscosités de surface sont nulles. Cependant, dans les simulations d'oscillations de forme, la méthode du maillage de l'interface ne donne pas de bons résultats sur le coefficient d'amortissement lorsque β_s est petit et que β_d est grand. En revanche, la méthode d'extension donne de bons résultats dans tous les cas étudiés, pour des nombres de viscosités de surface ne dépassant pas 100. En termes de fréquence et d'amortissement, elle est aussi précise pour les cas avec viscosités de surface et effet Marangoni que les simulations sur les oscillations de forme de gouttes propres.
On dispose maintenant d'un code numérique parfaitement opérationnel pour simuler des interfaces avec élasticité de Gibbs et viscosités de surface.

Nous avons pu observer, sur les cas de simulation réalisés, que les viscosités de surface modifient grandement le profil de vitesse tangentielle le long de l'interface, en lissant le gradient surfacique par rapport au cas d'une goutte propre. Cela se traduit par une modification de la distribution de la puissance visqueuse dissipée entre les deux phases qui augmente globalement en présence de viscosités interfaciales, ce qui entraîne une augmentation du coefficient d'amortissement β_2 des oscillations de forme.
D'un point de vue numérique, lorsque les viscosités interfaciales sont grandes, l'enjeu consiste donc à être capable de capturer la dissipation plus importante dans ces nouvelles couches limites d'oscillation, ce qui peut nécessiter d'augmen-

ter la résolution du maillage.

Les méthodes numériques développées ici pour prendre en compte les viscosités de surface sont prometteuses. Néanmoins, elles nécessitent encore quelques ajustements pour être complètement opérationnelles pour toutes les combinaisons de paramètres. En effet, pour des viscosités de surface adimensionnelles supérieures à 100, pour le moment, le bruit numérique existant dans le calcul des dérivées des composantes tangentielles et normales de la vitesse dans la direction tangentielle à l'interface, en particulier pour le calcul de la dérivée seconde, compromet la stabilité du calcul. Parmi les pistes d'amélioration possibles, on peut envisager d'augmenter la précision numérique sur le calcul des composantes du vecteur normal à l'interface, crucial pour réaliser les projections du champ de vitesse dans le repère local de l'interface, ou encore un couplage entre la méthode d'extension de v_s et v_n avec une opération de dérivation incluant un filtrage du bruit comme ce que fait la méthode du filtre gaussien.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons comment la théorie de Lu & Apfel [43], modélisant une interface avec élasticité de Gibbs ainsi que des viscosités de surface de dilatation et de cisaillement, permet d'interpréter des mesures de fréquences et de coefficients d'amortissement des oscillations de forme dans le cas d'expériences sur une goutte de pétrole. Sur la base de cette théorie, nous essaierons de remonter à la prédiction des paramètres rhéologiques de l'interface pour le système étudié, en fonction de l'âge de l'interface.

Chapitre 5

Confrontation de la théorie linéaire à des résultats expérimentaux concernant un goutte de pétrole.

Le procédé expérimental des oscillations forcées par variation de volume, décrit dans la section 1.2.4.2, a notamment été utilisé pour étudier les modes inertiels d'oscillations de forme des gouttes de pétroles bruts peu visqueux, présentant des rhéologies interfaciales complexes dépendant de l'âge des interface. Dans cette partie, nous confrontons les mesures effectuées sur ces gouttes à la théorie de Lu & Apfel (1991) [43], avec prise en compte à la fois de l'effet Marangoni et des deux viscosités de surface.

Dans le cas d'oscillations forcées de gouttes d'heptane, sans ajout de tensioactifs, Abi Chebel (2009) [1] a montré que la théorie linéaire de Miller & Scriven [46] ou Lu & Apfel [43] est capable de prédire correctement la pulsation ω_L et le coefficient d'amortissement β_L des oscillations : expérimentalement, il est possible de créer des variations d'amplitudes de déformation suffisamment faibles pour rester dans le régime linéaire prédit par ces théories, et la présence d'un cou de raccordement entre le capillaire et le reste de la goutte est nécessaire afin que chaque mode propre d'oscillation soit décrit par une harmonique sphérique dominante, ce qui permet de se placer dans des conditions où ces théories restent applicables bien qu'elles aient été établies pour des oscillations de gouttes non attachées. Dans le cas d'une goutte contenant du pétrole brut, nous cherchons maintenant à confronter la théorie de Lu & Apfel [43] incluant l'effet des tensioactifs sur les oscillations aux résultats expérimentaux obtenus dans la thèse d'Abi Chebel (2009) [1].

La difficulté dans cette confrontation est de déterminer les propriétés rhéologiques à utiliser dans la théorie, à savoir les 4 nombres adimensionels, E_s, β_d, β_s et

λ, respectivement les nombres d'élasticité, de viscosité de dilatation et de cisaillement, et d'adsorption surfaciques. Les expériences étant menées à haute fréquence, on fait l'hypothèse que le temps caractéristique des oscillations est beaucoup plus petit que le temps caractéristique de l'adsorption des tensioactifs sur l'interface. Autrement dit, on considère que les tensioactifs sont insolubles durant les oscillations et que par conséquent $\lambda \to 0$. La première méthode utilisée pour déterminer les trois paramètres restants consiste à utiliser les mesures des propriétés rhéologiques issues du modèle de Kelvin-Voigt employé par Abi Chebel (2009) [1], effectuées à basse fréquence. La seconde méthode consiste à faire varier les différents paramètres adimensionels, dans le but de trouver à l'aide du modèle de Lu & Apfel [43] des combinaisons permettant de retrouver les pulsations et coefficients d'amortissement mesurés. Dans les sections suivantes, nous explorons ces deux méthodes.

Les gouttes étudiées par Abi Chebel (2009) [1] sont principalement composées d'heptane auquel a été mélangé une certaine quantité de brut de pétrole contenant de nombreuses espèces tensioactives (asphaltatènes, résines...) et sont immergées dans de l'eau. Leurs propriétés physiques sont : $\rho_o = 997$ kg.m^{-3} , $\rho_i = 684$ kg.m^{-3} ,
$\mu_o = 0,9.10^{-3}$ Pa.s , $\mu_i = 0,4.10^{-3}$ Pa.s ,
$\sigma_0 = 25$ mN/m .
Ce qui donne les nombre adimensionnels suivants : $\hat{\rho} = \rho_o/\rho_i = 1.46$, $\hat{\mu} = \mu_o/\mu_i = 2.5$.

Deux types d'interfaces sont étudiées. La première sur des interfaces dites 'jeunes'. Les expériences sont menées sur des gouttes de rayon $R = 1.9$ mm, ce qui donne un nombre de Reynolds d'oscillation de : $Re_{osc} = \frac{\sqrt{\rho_o R \sigma_0}}{\mu_o} = 218$. Avant d'effectuer les mesures, elles sont laissées 20 minutes afin de laisser le temps aux molécules tensioactives de s'adsorber sur l'interface jusqu'à atteindre la valeur de tension interfaciale $\sigma_0 = 25$ mN/m. Le second type d'interface, dite 'vieillie' correspond à des gouttes qu'on a laissées vieillir au moins 30 minutes. La tension de surface est peu affectée par rapport à l'interface jeune. On diminue ensuite le volume des gouttes en absorbant un peu de liquide de manière à augmenter le taux de couverture des interfaces par les molécules adsorbées. Il est à noter que si l'on diminue le volume des gouttes au-delà d'une certaine limite, l'interface se plisse, ce qui indique des interactions significatives entre les molécules adsorbées. Les expériences d'oscillation sont néanmoins effectuées dans des conditions ou ces plis ne sont pas observés. Le rayon des gouttes est $R = 1.635$ mm, ce qui correspond à un nombre adimensionnel $Re_{osc} = 202$.

Les mesures effectuées sur ces gouttes donnent la pulsation et le coefficient d'amortissement pour les modes 2, 3 et 4, détaillés dans la table 5.1.

	Interface jeune	Interface vieille	Valeurs théoriques pour une interface propre
n=2	$\omega = 209 rad.s^{-1}$ $\beta = 33.8 s^{-1}$	$\omega = 509 rad.s^{-1}$ $\beta = 86.0 s^{-1}$	$\omega = 142 rad.s^{-1}$ $\beta = 5.68 s^{-1}$
n=3	$\omega = 330 rad.s^{-1}$ $\beta = 42.5 s^{-1}$	$\omega = 616 rad.s^{-1}$ $\beta = 81.0 s^{-1}$	$\omega = 267 rad.s^{-1}$ $\beta = 10.7 s^{-1}$
n=4	$\omega = 420 rad.s^{-1}$ $\beta = 67.2 s^{-1}$	$\omega = 773 rad.s^{-1}$ $\beta = 100 s^{-1}$	$\omega = 406 rad.s^{-1}$ $\beta = 16.9 s^{-1}$

TABLE 5.1: Fréquences propres et taux d'amortissement pour les expériences sur les deux types de gouttes de Abi Chebel (2009)[1] comparés à ceux obtenus par la théorie de Lu & Apfel [43] pour une goutte propre.

5.1 Extrapolation des paramètres rhéologiques à partir des mesures effectuées à basse fréquence

Abi Chebel (2009) [1] a utilisé un modèle de Kelvin-Voigt pour interpréter la réponse de l'interface à la déformation de ses expériences d'oscillations à basses fréquences, comprises entre 0.1 Hz et 1 Hz. La tension de surface, affectée par la présence de tensioactifs est mesurée à tout instant par la méthode de la goutte pendante oscillante. Le modèle de Kelvin-Voigt, présenté dans la section 1.1.2.1 se base sur une équation d'état liant le tenseur des contraintes $\underline{\tau}$ au tenseur des déformations $\underline{e}$ et sa dérivée temporelle $\underline{\epsilon}$:

$$\underline{\tau} = E_R^{KV} \underline{e} + \eta_A^{KV} \underline{\epsilon}, \tag{5.1}$$

l'élasticité E_R^{KV} et la viscosité η_A^{KV} étant liées au module élastique complexe ainsi :

$$E = \frac{d\sigma}{d\ lnA} = E_R^{KV} + i\omega_F \eta_A^{KV}, \tag{5.2}$$

où ω_F est la pulsation du forçage. Les mesures effectuées à basses fréquences sont présentées sur la figure 5.1. On observe que E_R^{KV} comme η_A^{KV} évoluent avec la fréquence des oscillations et peuvent être décrites, dans l'intervalle $0.1 \leq f_{Hz} = \frac{\omega_F}{2\pi} \leq 1$ Hz, par les lois de puissance suivantes :

$$E_R^{KV} = A\ f_{Hz}^B, \tag{5.3}$$

$$\eta_A^{KV} = C\ f_{Hz}^D. \tag{5.4}$$

Pour une interface jeune, les coefficients sont $A = 0.0267$, $B = 0.25$, $C = 0.0014$, $D = -0.76$.

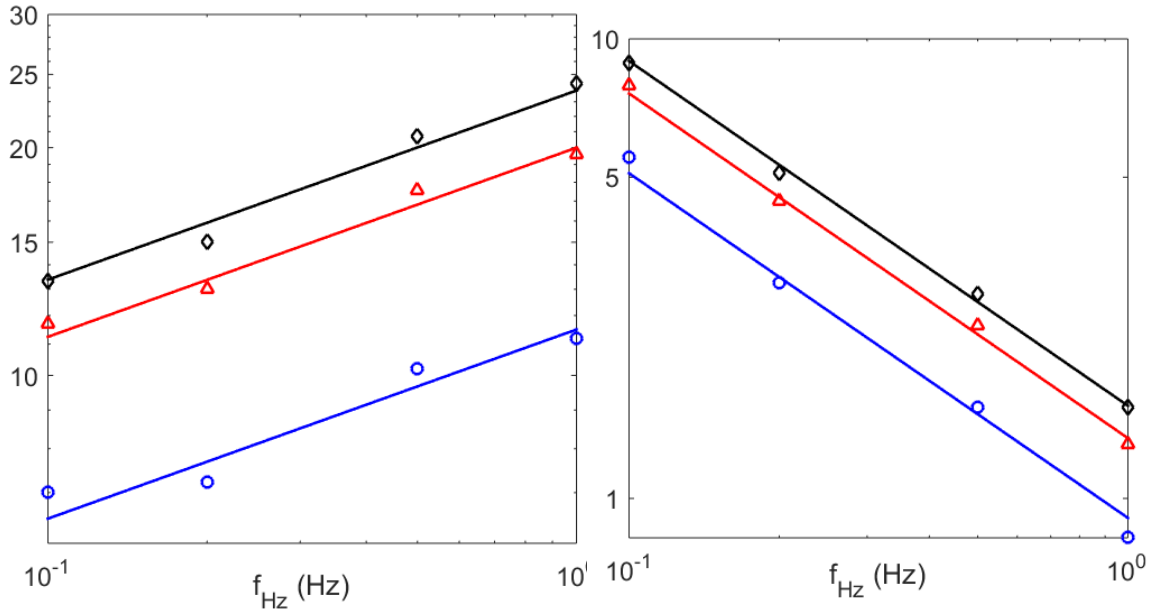


FIGURE 5.1: Evolution des paramètres E_R^{KV} (mN.m^{-}1) à gauche et η_A^{KV} (mN.s.m^{-}1) en fonction de la fréquence f_{Hz}. Gouttes âgées de 1.5 minute en bleu, 15 minutes en rouge, 30 minutes en noir. Les symboles correspondent aux données des expériences, les lignes droites aux lois de puissance avec des exposants de 0.25, 0.25 et 0.26, respectivement.

En extrapolant ces expressions jusqu'aux fréquences correspondant à la résonance de chaque mode, on détermine les valeurs suivantes :
Mode 2 : $\omega_2 = 209\, rad/s$ $E_R^{KV} = 64,1.10^{-3} N/m$ $\eta_A^{KV} = 9,8.10^{-5} Pa.s$,
Mode 3 : $\omega_3 = 330\, rad/s$ $E_R^{KV} = 71,9.10^{-3} N/m$ $\eta_A^{KV} = 6,8.10^{-5} Pa.s$,
Mode 4 : $\omega_4 = 420 rad/s$ $E_R^{KV} = 76,3.10^{-3} N/m$ $\eta_A^{KV} = 5,7.10^{-5} Pa.s$. Ces valeurs aboutissent aux paramètres adimensionels de la table 5.2 où l'on a supposé que les deux viscosités interfaciales, de cisaillement et de dilatation, sont égales à la viscosité intervenant dans le modèle de Kelvin-Voigt.

	β	β_d	β_s	λ
n=2	2.564	131.3	131.3	0
n=3	2.876	90.69	90.69	0
n=4	3.052	75.73	75.73	0

TABLE 5.2: Paramètres adimensionels caractérisant la rhéologie interfaciale et obtenus par extrapolation des mesures à basses fréquences.

Les valeurs des pulsations et coefficients d'amortissement données par la théorie de Lu & Apfel [43] en utilisant les paramètres de la table 5.2 sont comparées aux mesures expérimentales dans la table 5.3. On observe que les prédictions théoriques de la pulsation et du coefficient d'amortissement des modes 2, 3 et 4 des oscillations de forme qui en découlent ne sont pas en accord avec l'expérience. La pulsation est tour à tour largement sous-estimée et surestimée.

Le coefficient d'amortissement est quant à lui systématiquement surestimé. Il est à noter que cet écart entre théorie et expérience n'est pas dû à l'hypothèse qui consiste à considérer que les deux viscosités de surfaces sont égales. En fait, β_d n'a que peu d'influence sur le résultat alors que β_s en a beaucoup.

Dans la section suivante, nous allons mettre de côté les mesures effectuées à basse fréquence et chercher à déterminer le jeu de paramètres qui permet de s'approcher le plus du résultat expérimental.

	Interface jeune - mesures	Lu & Apfel - théorie
n=2	$\omega = 209 rad.s^{-1}$ $\beta = 33.8 s^{-1}$	$\omega = 169 rad.s^{-1}$ $\beta = 48.0 s^{-1}$
n=3	$\omega = 330 rad.s^{-1}$ $\beta = 42.5 s^{-1}$	$\omega = 328 rad.s^{-1}$ $\beta = 62 s^{-1}$
n=4	$\omega = 420 rad.s^{-1}$ $\beta = 67.2 s^{-1}$	$\omega = 503 rad.s^{-1}$ $\beta = 75 s^{-1}$

TABLE 5.3: Comparaison des fréquences propres et taux d'amortissement entre les expériences de Abi Chebel (2009) [1] et la théorie de Lu & Apfel (1990) [43] pour une interface jeune, en utilisant les paramètres rhéologiques obtenus par interpolation des mesures à basse fréquence.

5.2 Recherche des paramètres par isocontours

La deuxième méthode pour évaluer si la théorie de Lu & Apfel [43] est capable de décrire une interface eau/pétrole consiste à faire varier tous les paramètres dans la théorie jusqu'à faire concorder au mieux la pulsation et le coefficient d'amortissement prédits avec les mesures et théoriques. Pour ce faire, on fixera l'un des paramètres, et on fera varier les deux autres pour vérifier s'il existe un couple de paramètres optimal. On rappelle que le paramètre d'adsorption est toujours pris nul $\lambda = 0$. On commencera par étudier la goutte jeune, puis la goutte vieille.

5.2.1 Goutte jeune

La figure 5.2 montre l'évolution des paramètres ω_2 et β_2 prédits par la théorie en fonction de la viscosité de dilatation et de l'élasticité de surface pour le cas $\beta_s = 0$. Ni la pulsation ni le coefficient d'amortissement ne peuvent augmenter suffisamment pour s'approcher des valeurs expérimentales. Cette configuration est donc écartée. Ensuite, la figure 5.3 présente les résultats de la configuration où $\beta_s = \beta_d$. Si le coefficient d'amortissement peut augmenter suffisamment, ce

n'est pas le cas de la pulsation. Finalement, On se place dans le cas de la figure 5.4, qui montre l'évolution des paramètres ω_2 et β_2 en fonction de la viscosité de cisaillement et de l'élasticité de surface, avec $\beta_d = 0$. Dans ce cas, les deux paramètres atteignent des valeurs suffisamment hautes pour qu'il existe un couple de paramètres tel que la pulsation et le coefficient d'amortissement soient égaux à ceux observés dans les expériences. Pour trouver ces coefficients, on trace les isocontours correspondants aux valeurs expérimentales dans le plan (β_s, E_s) sur la figure la figure 5.5, ce qui permet d'extraire le couple $[\beta_s = 629.5,\ E_s = 1.255]$ comme unique solution dans la configuration $\beta_d = \lambda = 0$. Naturellement, si l'un de ces paramètres venait à changer, le couple solution serait modifié en conséquence. Dans la figure 5.6, on trace l'évolution des couples de solutions en faisant varier β_d. On a obtenu une infinité de solution dans les intervalles suivant pour les paramètres :

$$\lambda = 0, \quad \beta_d = [0\ 80], \quad \beta_s = [600\ 7000], \quad E_s = [1.22\ \ 1.3]. \tag{5.5}$$

Ainsi, pour obtenir une pulsation suffisamment grande, on retient qu'il a fallu augmenter très fortement la viscosité de cisaillement, par rapport à la viscosité de dilatation. On constate aussi que plus on augmente la viscosité de dilatation, plus il faut augmenter la viscosité de cisaillement pour retrouver les résultats expérimentaux. Au prix d'une très grande viscosité de cisaillement, il est possible de retrouver les caractéristiques du mode 2 expérimental, y compris l' augmentation de la fréquence d'oscillation. Il est d'ailleurs surprenant que le seul moyen pour augmenter significativement la fréquence soit de considérer une grande viscosité de cisaillement, dans ce type d'expérience rhéologique de dilatation. Le mécanisme sous-jacent reste encore non compris.

Considérons maintenant les modes d'oscillations d'ordres plus élevés. La figure 5.7 présente de manière similaire à la figure 5.6 les valeurs du couple (β_s,E_s) les trois premiers modes d'oscillations de formes : L =2, 3 et 4. Les domaines de solutions pour les 3 modes sont tracés pour β_d allant de zéro à la valeur maximale, variable suivant le mode, qui permette de trouver une solution avec la théorie. Les domaines de solution des trois modes ne possèdent pas d'intersection.

Les figures 5.8 et 5.9 montrent l'influence du nombre d'adsorption-désorption λ pour les valeurs $\lambda = 0.5$ et 1. On observe que non seulement les domaines de solutions des modes 2 et 3 ne se rejoignent toujours pas, mais qu'en plus on ne trouve aucune solution liée au mode 4. Les phénomènes d'adsorption et désorption ne suffisent donc pas pour expliquer les mesures expérimentales.

Aucune solution ne fonctionne donc pour les 3 modes à la fois. Cela qui peut signifier que le modèle de Boussinesq-Scriven utilisé dans la théorie de Lu & Apfel [43] n'est pas adapté pour ces gouttes de pétrole. Peut être qu'il

existe des réseaux sur l'interface qui ajouteraient un comportement élastique à l'interface non considéré par ce modèle et nécessiteraient l'emploi d'un modèle viscoélastique. Cependant, il est aussi possible que les paramètres rhéologiques varient suivant la pulsation de forçage, ce qui expliquerait l'existence de solutions avec des paramètres différents.

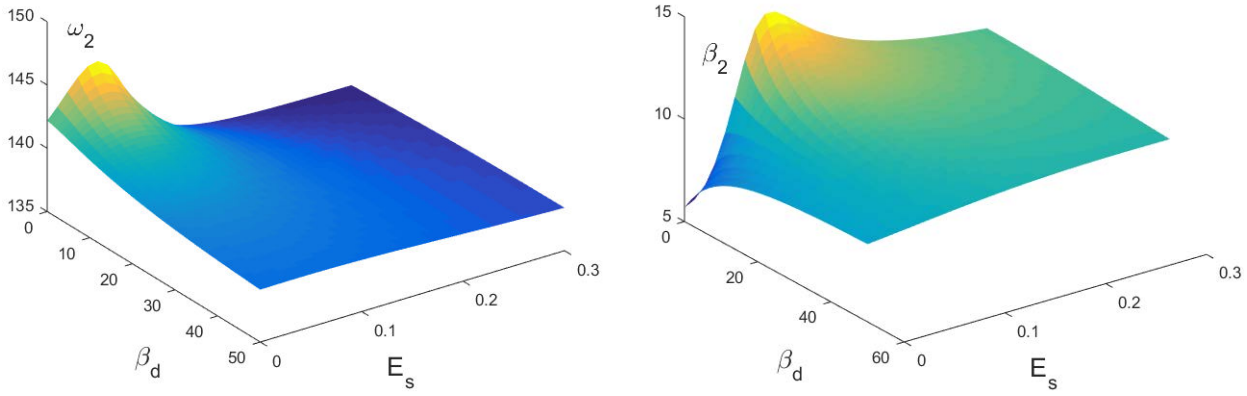


FIGURE 5.2: Pulsation théorique (rad.s⁻1) à gauche et coefficient d'amortissement théorique (s⁻1) à droite en fonction de E_s et β_d, pour $\beta_s = \lambda = 0$ et $Re_{osc} = 218$.

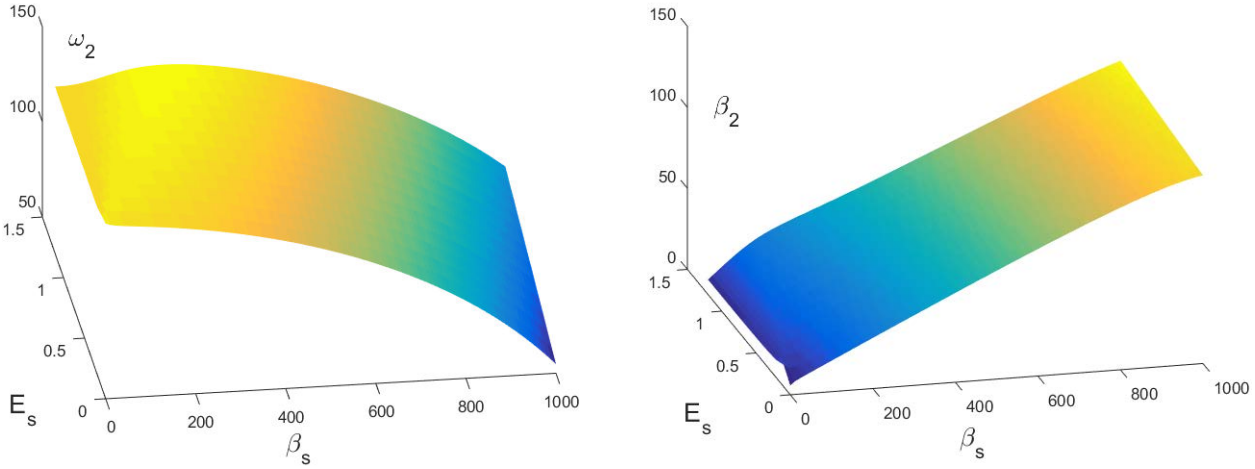


FIGURE 5.3: Pulsation théorique (rad.s⁻1) à gauche et coefficient d'amortissement théorique (s⁻1) à droite en fonction de E_s et β_s, pour $\beta_d = \beta_s$, $\lambda = 0$ et $Re_{osc} = 218$.

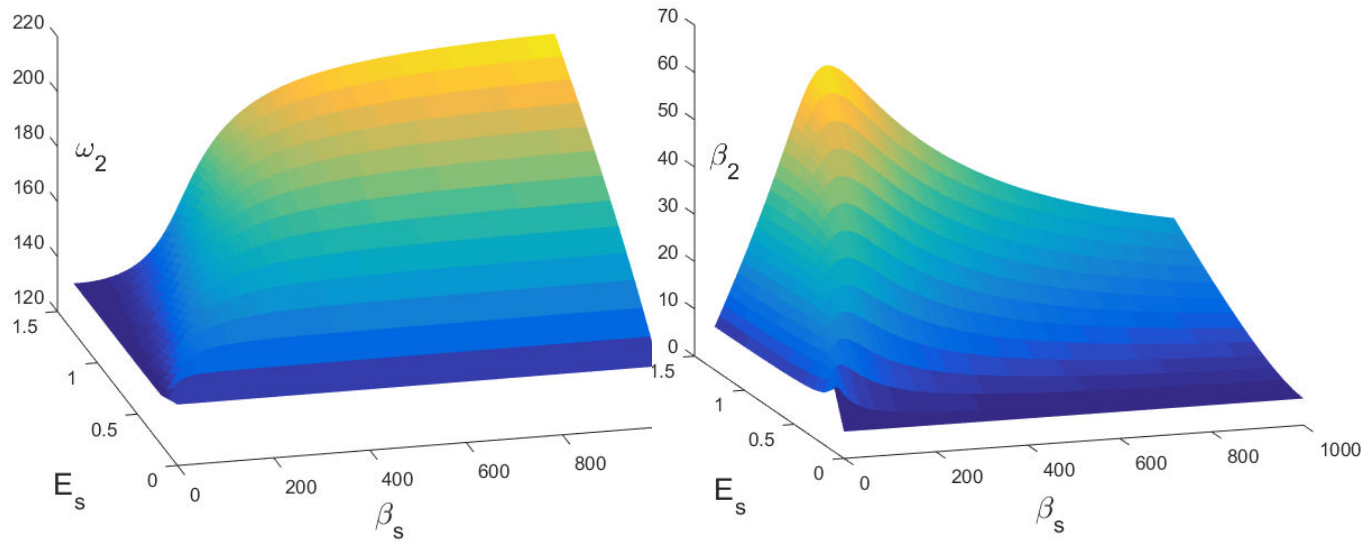


FIGURE 5.4: Pulsation théorique (rad.s⁻1) à gauche et coefficient d'amortissement théorique (s⁻1) à droite en fonction de E_s et β_s, pour $\lambda = 0$ et $Re_{osc} = 218$.

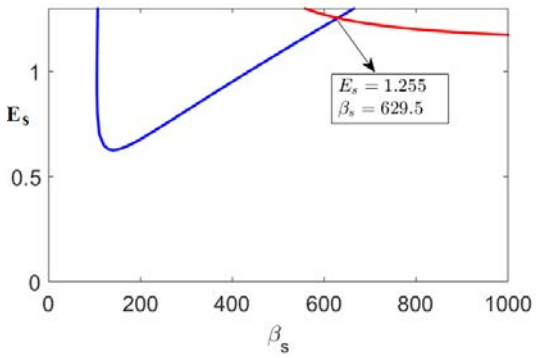


FIGURE 5.5: Isocontours $\omega_2 = 209$ rad.s^{-1} (bleu) et $\beta_2 = 33.8$ s^{-1} (rouge) pour $\beta_d = \lambda = 0$, $Re_{osc} = 218$.

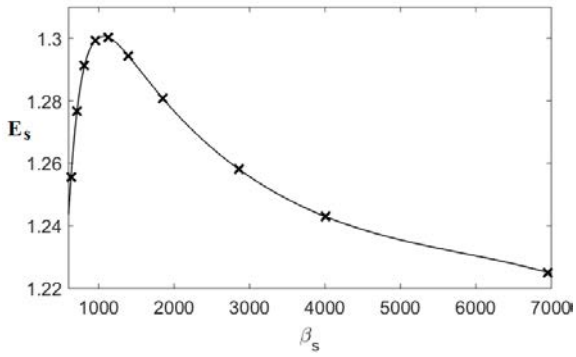


FIGURE 5.6: Evolution des couples de paramètres(β_s, E_s) permettant de retrouver les résultats expérimentaux du mode 2 pour les différentes valeurs de β_d suivantes : β_d = [0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80], par ordre croissant de gauche à droite. $\lambda = 0$ et $Re_{osc} = 218$.

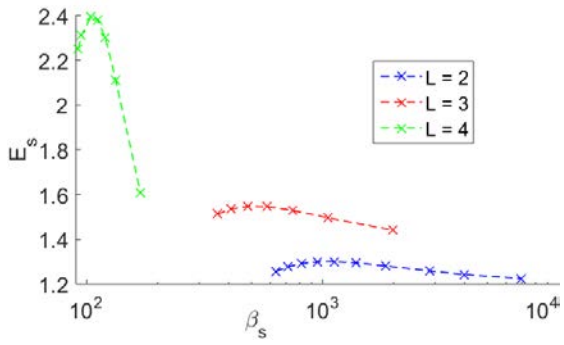


FIGURE 5.7: Evolution des couples de paramètres (β_s, E_s) permettant de retrouver les résultats expérimentaux des modes L =2, 3 et 4 pour $\lambda = 0$ et pour les différentes valeurs de β_d suivantes : [0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80] pour L =2, [0, 10, 20, 30, 40, 50, 60] pour L=3, [0, 10, 20, 30, 40, 50, 60] pour L=4 ; par ordre croissant de gauche à droite. ($Re_{osc} = 218$)

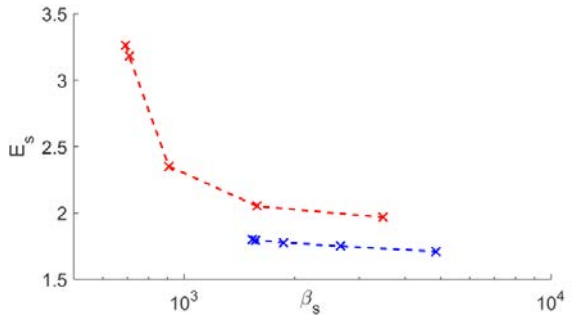


FIGURE 5.8: Evolution des couples de paramètres (β_s, E_s) permettant de retrouver les résultats expérimentaux des modes L =2, 3 et 4 pour $\lambda = 0.5$ et pour les différentes valeurs de β_d suivantes : [0, 1, 5, 10, 12, 14] ; par ordre croissant de gauche à droite. ($Re_{osc} = 218$)

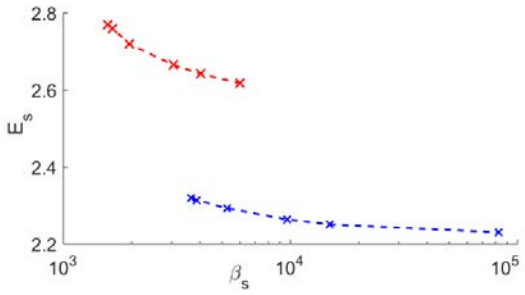


FIGURE 5.9: Evolution des couples de paramètres (β_s, E_s) permettant de retrouver les résultats expérimentaux des modes L =2, 3 et 4 pour $\lambda = 1$ et pour les différentes valeurs de β_d suivantes : [0, 1, 10, 20, 30, 40] ; par ordre croissant de gauche à droite. ($Re_{osc} = 218$)

5.2.2 Goutte vieillie artificiellement

Dans le cas de l'interface viellie, aucune solution n'a pu être trouvée dans le cadre de la théorie de Lu & Apfel [43]. Dans ce cas, l'interprétation la plus plausible est que l'on se trouve en dehors des hypothèses de la théorie. En particulier, comme proposé par Abi Chebel (2009) [1], une élasticité intrinsèque de l'interface doit vraisemblablement être prise en compte. Le modèle de Boussinesq-Scriven couplé à une élasticité de Gibbs n'est alors plus suffisant.

5.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons pu trouver des combinaisons de paramètres pour lesquels la prise en compte d'une élasticité de Gibbs et de deux viscosités de surface permet de retrouver les pulsations et coefficients d'amortissements des trois modes mesurés lors des expériences de Abi Chebel (2009) [1] pour une goutte jeune. Cependant, la théorie ne permet pas de trouver de combinaison unique de paramètres qui permettent de retrouver les résultats expérimentaux des trois modes simultanément. Cette observation peut s'expliquer en supposant soit que le modèle considéré est incomplet, soit que les viscosités de surfaces varient d'un mode à l'autre à cause de la variation de la fréquence d'oscillation. Cette deuxième interprétation est compatible avec le fait que les mesures d'oscillations à basse fréquence montrent une importante variation des modules visqueux et élastiques avec la fréquence des oscillations. Cependant, il est plus vraisemblable que le modèle utilisé ici soit trop simple pour rendre compte de la complexité d'une goutte de pétrole. Nous avons aussi vérifié que faire varier le coefficient d'adsorption-désorption ne permet pas de trouver de nouvelle combinaison et n'est pas une bonne piste pour améliorer la description physique. Dans le cas de la goutte vieillie, aucune combinaison de paramètres ne permet en effet à ce modèle de reproduire les expériences. Les développements numériques conduits dans cette thèse ont été limités à la prise en compte de l'élasticité de Gibbs et des viscosités de surface. Pour cette raison, nous n'avons pas tenté de reproduire les résultats expérimentaux obtenus sur ces gouttes de pétrole à l'aide de simulations numériques.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude de l'effet des tensioactifs sur la dynamique des interfaces. Il s'inscrit dans la continuité des études des phénomènes de rupture de gouttes dans des écoulements complexes. Dans un écoulement turbulent, par exemple, les gouttes se déforment et répondent aux fluctuations imposées par l'écoulement par des oscillations de forme, qui ont été observées experimentallement par Risso & Fabre (1998) [57] et Galinat et al. (2007) [21] et dont il est important de savoir caractériser la dynamique. Cette dernière est principalement décrite par le mode 2 d'oscillation décrivant le passage entre forme allongée et forme aplatie et caractérisée par sa pulsation ω_2 et son coefficient d'amortissement β_2. Les études récentes de Lalanne et al. (2013) [35] et (2013) [34] se sont portées sur les effets de l'écoulement externe sur les paramètres ω_2 et β_2. Cependant, ces derniers peuvent aussi être fortement influencés par la présence de tensioactifs, comme le montrent par exemple la théorie de Lu & Apfel (1991) [43], et les expériences de Tian et al. (1997) [74]. Dans cette thèse, on s'est intéressé aux deux mécanismes, d'origines thermodynamique et rhéologique, par lesquels les tensioactifs peuvent modifier la dynamique des oscillations de forme.

Dans le chapitre 1, nous avons fait un état de l'art de la description des interfaces en présence de tensioactifs. L'étude thermodynamique a permis de décrire l'influence de ces derniers sur la tension de surface. Nous avons vu que lorsqu'il existe une non uniformité de la tension de surface, un écoulement tendant à l'uniformiser avait lieu. Ce phénomène d'origine thermodynamique est appelé effet Marangoni, et est responsable de l'élasticité de Gibbs. Nous avons ensuite présenté plusieurs modèles viscoélastiques utilisant une approche par bilan de forces sur l'interface pouvant être utilisés pour décrire les phénomènes visqueux et élastiques d'origine rhéologique. La distinction entre l'élasticité d'origine rhéologique et l'élasticité de Gibbs a été clairement établie. En particulier, le modèle de Boussinesq-Scriven [64] permet de modéliser à la fois l'élasticité de Gibbs et deux viscosités de surface. Ce modèle est utilisé dans les théories d'oscillations de forme de gouttes couvertes de tensioactifs basées sur la résolution des équations de Navier-Stokes linéarisées [43, 46] sur lesquelles nous nous sommes appuyés tout au long de cette thèse. Ces théories ont été présentées dans la seconde partie de ce chapitre. Elles montrent que l'évolution temporelle de la forme

de la goutte peut être décrite par une somme de modes propres, chaque mode étant associé à une harmonique sphérique ainsi qu'à deux échelles de temps qui sont la fréquence d'oscillation ω et le coefficient d'amortissement β. Les résultats analytiques de ces théories donnent accès à l'influence de divers paramètres sans dimension liés à l'élasticité de Gibbs et aux viscosités de surface sur ω et β, et sur l'évolution des profils de vitesse et de concentration en tensioactifs.

Dans le chapitre 2, la méthode numérique du code DIVA a été décrite. Il repose sur la méthode *Level Set*, qui permet un suivi précis de la position de l'interface dans un maillage eulérien. La prise en compte du saut des contraintes normales (pression et contrainte visqueuse) causé par la présence de l'interface a été décrite à l'aide de la méthode *Ghost Fluid*. Le code d'origine ne prenant pas en compte la présence des tensioactifs, nous avons adapté ces méthodes lors de cette thèse afin d'y intégrer de nouveaux sauts aux interfaces. Nous avons choisi de modéliser l'effet de tensioactifs insolubles, dont l'échelle de temps de transfert vers chacune des phases liquides est donc lente devant la dynamique des problèmes physiques que nous regardons. Numériquement, la première étape a été de modéliser le transport des tensioactifs le long de l'interface en résolvant le champ de concentration surfacique. Ensuite, l'influence de ces derniers sur la tension de surface a été modélisée à l'aide d'une équation d'état. L'équation d'état de Henry, valable pour des milieux très diluée a été choisie. Enfin, nous avons montré comment la méthode *Ghost Fluid* permet de prendre en compte les contraintes interfaciales supplémentaires associées à la présence de tensioactifs, dans les directions tangentielles et normale. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté des cas tests ayant permis de valider la modélisation de l'équation de transport et de l'effet Marangoni dans le code. La méthode numérique a donné des résultats proches des résultats théoriques. Cette partie de validation a permis de déterminer les maillages spatiaux et les pas de temps optimaux pour notre méthode.

Dans le troisième chapitre, des résultats de simulations numériques de gouttes en présence de faibles quantités de tensioactifs insolubles ont été obtenus. Ce chapitre s'est concentré sur l'influence thermodynamique de tensioactifs sur la dynamique de l'interface, c'est-à-dire sur l'élasticité de Gibbs sans viscosités de surface.
Les oscillations libres de gouttes ont permis de valider à nouveau la méthode numérique sur un cas physique, en faisant varier la quantité de tensioactifs et en comparant l'évolution de ω_2 et β_2 avec la théorie de Lu & Apfel (1991) [43]. Les simulations numériques concordent avec la théorie avec une erreur inférieure à 15%. Le coefficient d'amortissement est régi par la dissipation dans les fluides. Dans le cas d'une goutte propre, celle-ci a lieu essentiellement dans les couches limites de part et d'autre de l'interface, ainsi que dans l'écoulement potentiel en-

vironnant. Dans le cas de gouttes faiblement contaminées, il est apparu que l'effet Marangoni agit en déportant la couche limite de dissipation vers le fluide externe, le plus visqueux, causant une augmentation de l'amortissement. Néanmoins, β_2 n'évolue pas de manière monotone avec la quantité de tensioactifs sur l'interface. En effet, nous avons montré que l'évolution de β_2 en fonction de la concentration surfacique moyenne Γ sur l'interface est reliée à l'évolution de la valeur maximale du gradient de concentration, c'est-à-dire à l'intensité de l'effet Marangoni. Ce dernier n'évolue pas de manière monotone avec Γ, mais présente un maximum pour une valeur donnée du nombre d'élasticité que nous avons identifié, en accord avec la théorie de Lu & Apfel (1991) [43].
Le cas d'une goutte sphérique ($We \ll 1$) qui n'oscille pas mais qui subit un mouvement d'ascension causé par la pesanteur a ensuite été simulé. Pour de très faibles concentrations en tensioactifs, l'étude des profils de concentration en tensioactifs à l'interface a montré l'existence d'une zone propre sur le nez de la goutte et d'une zone contaminée à l'arrière, séparées en un angle θ_{cap} où le gradient de concentration est le plus fort. Il a été montré que l'intensité du gradient s'adaptait pour contrer l'écoulement existant sur la zone propre. Ainsi, dans ce cas également, on observe que l'intensité de l'effet Marangoni n'est pas proportionnel à la quantité de tensioactifs couvrant l'interface. Dans la zone contaminée, la vitesse de l'interface est quasiment nulle, ce qui augmente le coefficient de traînée en le rapprochant peu à peu de celui d'une particule solide équivalente. Pour des concentrations surfaciques un peu plus importantes (mais toujours dans la limite de notre modèle dilué), on observe que l'ensemble de l'écoulement tangentiel à l'interface est annulé par l'effet Marangoni. Néanmoins, nous avons observé qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre cet état d'interface totalement immobile pour que la traînée de la goutte corresponde à celle s'exerçant à la surface d'une sphère solide.
Enfin, nous avons simulé des gouttes subissant simultanément des oscillations de forme et un mouvement d'ascension causé par la gravité, dans un cas où la goutte oscille autour d'une forme moyenne sphérique. Il a été montré que le couplage entre les tensioactifs et le mouvement d'ascension n'affecte pas la dynamique des oscillations, bien que la distribution des tensioactifs le long de l'interface soit complètement différente avec ou sans ascension. Ainsi, les échelles de temps de l'oscillation restent correctement prédites par la théorie de Lu & Apfel (1991) [43] qui néglige tout effet d'ascension. Il en résulte le résultat surprenant suivant : il existe des jeux de paramètres pour lequels une goutte contaminée peut osciller comme une goutte propre alors que sa vitesse d'ascension est la même que celle d'une sphère solide. Ce cas correspond à la reproduction numérique du résultat expérimental observé par Abi Chebel et al. (2012) [2], sur des expériences avec des gouttes d'heptane dans de l'eau dont le niveau de contamination était faible. Le mouvement d'ascension est donc plus sensible à la présence de tensioactifs que le mouvement d'oscillation.

Dans le chapitre 4, nous avons cherché à étudier l'influence des tensioactifs sur la rhéologie des interfaces, dans des cas où la concentration est plus importante que dans ceux du chapitre précédent. Afin de modéliser numériquement les effets des viscosités de surface, deux méthodes de calcul des dérivées spatiales des composantes de la vitesse de l'interface ont été proposées. La première consiste à mailler l'interface et à utiliser ce nouveau maillage pour calculer les dérivées le long de l'interface. Cette méthode a nécessité l'usage d'un lissage gaussien. La seconde méthode réalise une extension des champs de vitesse tangentielle et normale à l'interface pour évaluer leurs dérivées. Il est cependant apparu que la méthode basée sur l'extension était plus robuste que la méthode de maillage de l'interface même sans avoir recours à une étape de lissage. Les résultats des simulations d'oscillations de forme de gouttes à interface visqueuse ont alors été présentés. Les simulations permettent de capturer correctement l'évolution de β_2 et ω_2 en fonction des viscosités de surface, qui sont modifiés dans des proportions plus importantes que dans un cas où les tensioactifs ne confèrent à l'interface qu'une élasticité de Gibbs. L'étude des champs de dissipation a montré que la viscosité de dilatation influençait β_2 par un processus similaire à l'effet Marangoni. En revanche, la viscosité de cisaillement seule n'a qu'une influence très faible sur la dynamique des oscillations de forme.

Enfin, dans le chapitre 5, nous avons cherché à confronter les expériences d'Abi Chebel et al. (2012) [2] d'oscillations forcées d'une goutte de pétrole à la théorie linéaire de Lu et Apfel (1991) [43], qui permet de prédire correctement les fréquences et amortissements des différents modes d'oscillation, même pour une goutte attachée à un capillaire (Abi Chebel et al. (2011) [3]). L'intérêt est d'essayer d'utiliser cette théorie pour prédire les paramètres rhéologiques de l'interface à un certain âge qui sont inclus dans le modèle, à savoir l'élasticité de Gibbs, la viscosité de surface dilatationnelle et de cisaillement, sous l'hypothèse de tensioactifs insolubles. Pour une goutte à interface jeune, l'amortissement des oscillations est quatre à six fois plus important que celui d'une goutte propre, et la fréquence environ une fois et demi supérieure. La seule combinaison permettant de retrouver ces résultats selon la théorie linéaire d'oscillation est l'utilisation d'une très forte viscosité de cisaillement, d'une viscosité de dilatation modérée et d'une grande élasticité. Si l'étude des modes un à un a permis de trouver des combinaisons de paramètres permettant de retrouver les résultats expérimentaux, il a été impossible de trouver des combinaisons valables pour tous les modes d'oscillation conjointement. Pour une goutte à interface plus vieille, l'amortissement et la fréquence ont augmenté à nouveau de manière plus drastique, et aucun jeu de paramètres n'explique cette évolution. Cette étude a mené à la conclusion que la dynamique de ces gouttes de composition complexe ne peuvent être totalement décrites par le seul modèle de Boussinesq-Scriven, et qu'il est

probablement important de considérer une élasticité intrinsèque de ces interfaces.

Afin de poursuivre ce travail, on peut envisager différentes pistes. D'un point de vue numérique, un modèle plus complet peut être introduit dans le code pour représenter l'effet de tensioactifs plus complexes. Par exemple, on peut rendre les viscosités de surface dépendantes de la concentration en tensioactifs. En effet, le code dans son état actuel ne prend en compte qu'une interface uniformément visqueuse, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse que c'est le frottement entre les molécules tensioactives lors de leurs réarrangements qui génère les viscosités de surface. Ainsi, il sera possible d'observer numériquement les effets des paramètres rhéologiques sur la dynamique des interfaces complexes soumises à un écoulement extérieur, et donc d'améliorer la compréhension des phénomènes de rupture dans les émulsions en écoulement. Il est aussi possible d'étudier les effets des échanges de matière entre l'interface et les fluides en ajoutant une modélisation de l'adsorption et de la désorption. Enfin, de nouveaux modèles viscoélastiques, plus complexes, pourront être utilisés pour effectuer des simulations d'interface avec une élasticité autre que celle de Gibbs.
Ces modélisations plus poussées seront notamment utiles pour se rapprocher de la description de l'hydrodynamique des gouttes dans les émulsions, où la concentration en tensioactifs est généralement très importante et de l'ordre de la concentration micellaire critique (CMC).
Néanmoins, on peut déjà étudier de nombreux problèmes à partir du code de simulation tel qu'il est, même en ne considérant qu'une élasticité de Gibbs qui suffit pour décrire des interfaces peu contaminées. Dans la lignée directe des résultats obtenus dans cette thèse, le couplage entre ascension et oscillations de forme pourrait être étudié dans le cas où le mouvement déforme la goutte, ce qui complique la situation en modifiant les modes propres d'oscillation, comme décrit par Lalanne et al. (2013) [35] pour une goutte propre. Dans bien d'autres situations que des oscillations de gouttes, une non-uniformité de la tension interfaciale, et l'effet Marangoni qui en découle, peuvent avoir une très forte influence sur les phénomènes physiques observés, et les écoulements générés pourraient être étudiés plus en détail grâce à l'outil de simulation développé. Nous pouvons citer par exemple le problème de la dynamique d'ouverture du pont capillaire lors de la coalescence de deux gouttes, illustré dans De Malmazet et al. (2015) [13], ou encore le problème du dépôt d'une goutte de solution de tensioactifs sur une interface décrit dans Roché et al. (2014) [58].

Bibliographie

[1] Abi Chebel, N., Dynamique et rhéologie interfaciales à haute fréquence d'une goutte oscillante, *PhD. report*, 2009.

[2] Abi Chebel, N., Vejrazka, J., Risso, F., Shape oscillations of an oil drop rising in water : effect of surface contamination, *J. Fluid. Mech.*, 702, pp. 533-542, 2012.

[3] Abi Chebel, N., Risso, F., Masbernat, O., Inertial modes of a periodically forced buoyant drop attached to a capillary, *Phys. Fluids*, 23, pp. 102-104, 2011.

[4] Bel Fdhila, R., Duineveld, P., The effect of surfactant on the rise of a spherical bubble at high Reynolds and Peclet numbers, *Phys. Fluids*, 8, pp. 310-321, 1996.

[5] Borhan, A., Mao, C., Effects of surfactants on the motion of drops through circular tubes, *Phys. Fluids*, 4, pp. 2628-2640, 1992.

[6] Borwankar, R., Wasan, D., The kinetics of adsorption of surface active agents at gas-liquid surfaces, *Chem. Eng. Sc.*, 38, pp. 1637-1649, 1983.

[7] Boussinesq, M., Sur l'existence d'une viscosité superficielle, dans la mince couche de transition séparant un liquide d'une autre fluide contigu. *Ann. Chim. Phys.*, 29, pp. 349-357, 1913.

[8] Chandrasekhar, S., Hydrodynamics and Hydromagnetic Stability, *Dover*, 1961

[9] Cleret de Langavant, C., Guittet, A.,Theillard, M., Temprano-Coleto, F., Gibou, F., Level-set simulations of soluble surfactant driven flows, *J. Comp. Phys.*, 348, pp. 271-297, 2017.

[10] Clift, R., Grace, J.R., Weber, M.E., Bubbles, drops and particles, *Academic press, New York*, 1978.

[11] Chen, H., Boghosian, B., Coveney, P., Nekovee, M., A ternary lattice Boltzmann model for amphiphilic fluids, *The Royal Society*,456, pp. 2043-2057, 2000.

[12] Cuenot, B., Magnaudet, J., Spennato, B., The effects of slightly soluble surfactants on the flow around a spherical bubble, *J. Fluid. Mech.*, 339, p. 25-53, 1997.

[13] De Malzamet, E., Risso, F., Masbernat, M., Pauchard, V., Coalescence of contaminated water drops at an oil/water interface : Influence of microparticles, *Colloids Surf. A* 482, pp. 514-528, 2015.

[14] DePaoli, D., Scott, T., Basaran, O., Oscillation frequencies of droplets held pendant on a nozzle, *Sep. Sci. Technol.* 27, pp. 2071-2082, 1992.

[15] Drumright-Clarke, M., Renardy, Y., The effect of insoluble surfactant at dilute concentration on drop breakup under shear with inertia, *Phys. Fluids*, 16, pp. 14-21, 2003.

[16] Duineveld, P.C., The rise velocity and shape of bubbles in pure water at high Reynolds number, *J. Fluid Mech.*, 292, pp 325–332, 1995.

[17] Eggleton, C., Stebe, K., An Adsorption–Desorption-Controlled Surfactant on a Deforming Droplet, *Adv. Colloid Interface Sci*, 208, pp. 68-80, 1998.

[18] Ervik, A., Helleso, S., Munkejordt, S., Muller, B., Experimental and computational studies of water drops falling through model oil with surfactant and subjected to an electric field, *2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids*, pp 1-6, 2014.

[19] Fedkiw, R., Aslam, T., Merriman, B., Osher, S., A non-oscillatory eulerian approach to interfaces in multimaterial flows (the Ghost Fluid Method), *J. Comp. Phys.*, 152, pp 457-492, 1999.

[20] Frumkin, A., Levich, V., On surfactants and interfacial motion, *Zhur. Fiz. Khim.*, 21, pp. 1183-1204, 1947.

[21] Galinat, S., Risso, F., Masbernat, O., Guiraud, P., Dynamics of drop breakup in inhomogeneous turbulence at various volume fractions, *J. Fluid Mech.*, 578, pp. 85–94, 2007.

[22] Gibbs, J., The collected works of J. Willard Gibbs, *Yale Univ. Press*, 1948.

[23] Guermont, J.-L., Quezada de Luna, M., Thompson, T., A conservative anti-diffusion technique for the level set method, *J. Computat. Appl. Math.*, 321, pp. 448-468, 2017.

[24] Hadamard, J., Motion of liquid drops (viscous) *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*, 152, pp. 1735-1738, 1911.

[25] Hayashi, K., Tomiyama, A., Effects of surfactant on terminal velocity of a Taylor bubble in a vertical pipe, *Int. J. Multiph. Flow*, 39, pp. 78-87, 2012.

[26] He, Z., Dagan, Z., Maldarelli, C., The influence of surfactant adsorption on the motion of a fluid sphere in a tube. Part 1. Uniform retardation controlled by sorption kinetics, *J. Fluid Mech.*, 222, pp1-32, 1991.

[27] Hedge, M., Slattery, J, Studying nonlinear surface behavior with the deep channel surface viscometer. *J. Colloid Interface Sci.* 35, pp. 593-600, 1971.

[28] Hinze J., Fundamentals of the hydrodynamics mechanism of splitting in dispersion processes. *A.I.Ch.E. Journal*, 1, pp. 289-295, 1955.

[29] James, A., Lowengrub, J., A surfactant-conserving volume-of-fluid method for interfacial flows with insoluble surfactant, *J. Comp. Phys.*, 201, pp 685-722, 2004.

[30] Jiang G.S., Shu C.W., Efficient implementation of weighted essentially nonoscillatory schemes, *J. Comp. Phys.*, 126, pp. 202-228, 1996.

[31] Kang, M., Fedkiw, R., Liu, X.D., A boundary condition capturing method for multiphase flow incompressible flow, *J. Comp. Phys*, 15, p. 323, 2000.

[32] Kim, S., Karrila, S. J., Butterworth-Heinemann series in chemical engineering, 1991.

[33] Lalanne, B., Simulation numerique directe de la déformation, des oscillations et de la rupture d'une bulle en ascension dans un ecoulement instationnaire, *PhD. report* , 2012.

[34] Lalanne, B., Abi Chebel, N., Vejrazka, J., Tanguy, S., Masbernat, O., Risso, F., Non-linear shape oscillations of rising drops and bubbles : Experiments and simulations, *Phys. Fluids*, 27, 2015.

[35] Lalanne, B., Tanguy, S., Risso, F., Effect of rising motion on the damped shape oscillations of drops and bubbles, *Phys. Fluids*, 25, 2013.

[36] Lalanne, B., Villegas, L.R., Tanguy, S., Risso, F., On the computation of viscous terms for incompressible two-phase flows with Level Set/Ghost Fluid Method, *J. Comp. Phys.*, 301, pp. 289-307, 2015.

[37] Lamb, H., Hydrodynamics, *Cambridge University Press*, 1932.

[38] Lebedev, A., *Zhur. Russ. Fiz. Khim.* 48, 1916.

[39] Leveque, R., Zhilin, L., Immersed Interface Methods for Stokes Flow with Elastic Boundaries or Surface Tension, *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18, pp. 709-735, 1997.

[40] Levich, V.G., Physicochemical Hydrodynamics, *Ptentice-Hall*, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

[41] Liao, Y., Lucas, D., A literature review of theoretical models for drop and bubble breakup in turbulent dispersions, *Chem. Eng. Sc.*, 64, pp 3389-3406, 2009.

[42] Liao, Y., Lucas, D., A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles, *Chem. Eng. Sc.*, 66, pp 2851-2864, 2010.

[43] Lu, H.L., Apfel, R., Shape oscillations of drops in the presence of surfactants, *J. Fluid. Mech.* , 222, pp. 351-368, 1991.

[44] Macìa, I., Generalized Computation of Gaussian Derivatives Using ITK, *Comput. Biol. Med.*, 2007.

[45] Mei, R., Klausner, J.F., Lawrence, C.J., The oscillations of a fluid droplet immersed in another fluid, *Phys. FLuids* , A6, pp. 418-420, 1994.

[46] Miller, C.A., Scriven, L. E., The oscillations of a fluid droplet immersed in another fluid, *J. Fluid. Mech.* , 32, pp. 417-435, 1968.

[47] Milliken, W., Stone, L., Leal, L., The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops, *Phys. FLuids*, 5, pp. 69-79, 1993.

[48] Muradoglu, M., Tryggvason, G., A front-tracking method for computation of interfacial flows with soluble surfactants, *J. Comp. Phys.*, 227, pp. 2238-2262, 2008.

[49] Nekovee, M., Coveney, P., Chen, H., Boghosian, B., Lattice-Boltzmann model for interacting amphiphilic fluids, *Phys. Rev. E*, 62, pp. 8282-8294, 2000.

[50] O'Rourke, P., Amsden, A. The TAB method for numerical calculation of spray droplet breakup, *SAE International*, 872089, 1987.

[51] Osher, S., Sethian, J., Fronts Propagating with Curvature- Dependent Speed : Algorithms Based on Hamilton-Jacobi Formulations, *J. Comp. Phys.*, 79, pp. 12-49, 1988.

[52] Plateau, J., Experimental and theoretical researches into the figures of equilibrium of a liquid mass without weight VIII. Researches into the causes upon which the easy development and the persistence of liquid films depend.— On the superficial tension of liquids. — On a new principle relating to the surfaces of liquid, *Philos. Mag*, 38, pp.445-455, 1869.

[53] Poisson, S., Nouvelle théorie de l'action capillaire, *Paris : Bachelier*, 1831.

[54] Prosperetti, A., Free oscillations of drops and bubbles : the initial-value problem, *J. Fluid. Mech.*, 100, pp. 333-347, 1980.

[55] Lord Rayleigh, On the capillary phenomena of jets ; *Proc. R. SOC. Lond.*, 29, pp. 71-97, 1879.

[56] Lord Rayleigh, On the theory of surface forces : II. Compressible fluids *Philos. Mag.*, 30, 209–220, 1892.

[57] Risso, F., Fabre, J., Oscillations and breakup of a bubble immersed in a turbulent field, *J. Fluid Mech.*, 372, 323–355, 1998.

[58] Roché, M., Li, Z., Griffiths, I., Le Roux, S., Cantat, I., Saint-Jalmes, A., Stone, H., Marangoni flow of soluble amphiphiles, *Phys. Rev. Lett.* , 112, pp. 208-302, 2014.

[59] Rommel, W., Meon, W., Blass, E., Hydrodynamic modeling of droplet coalescence at liquid-liquid interfaces, *Separation Science and Technology* , 27(2), pp. 129-159, 1992.

[60] Rybczynski, D., On the translatory motion of a fluid sphere in a viscous medium, *Bull. Acad. Sci. Cracovie*,1, p.40, 1911

[61] Ryvkind, V.Y., Ryskin, G., Flow structure in motion of a spherical drop in a fluid medium at intermediate Reynolds number, *Fluid. Dyn.* , 11, pp. 5-12, 1976.

[62] Sadhal, S., Johnson, R., Stokes flow past bubbles and drops partially coated with thin films, *J. Fluid. Mech.*, 126, pp. 237-250, 1987.

[63] Schiller, L., Naumann, A., Fundamental calculations in gravitational processing, *Zeitschrift Des Vereines Deutscher Ingenieure*, 1933

[64] Scriven, L. E., Dynamics of a fluid interface Equation of motion for Newtonian surface fluids, *Chem. Engng. Sci* , 12, pp. 98-108, 1960.

[65] Sethian, J.A., Evolution, Implementation, and Application of Level Set and Fast Marching Methods for Advancing Fronts, *J. Comp. Phys.*, 169, pp. 503-555, 2001.

[66] Silvey, A., The fall of mercury droplets in a viscous medium, *Phys. Rev.*, 7, pp. 106-111, 1916.

[67] Shu C.W., Osher S., Efficient implementation of essentially non-oscillatory shock-capturing schemes, *J. Comp. Phys.*, 83, pp. 32-78, 1989.

[68] Skartlien, R., Sollum, E., Schumann, H., Droplet size distributions in turbulent emulsions : Breakup criteria and surfactant effects from direct numerical simulation, *J. Chem. Phys.*, 139, pp. 174901 1-14, 2013

[69] Stone, H., A simple derivation of the time-dependant convection-diffusion equation for surfactant transport along a deformable interface, *Phys. Fluids*, A 2, p. 112, 1990.

[70] Stone H., Leal L., The effect of surfactants on drop deformation and breakup, *J. Fluid Mech.*, 220, pp. 161-186, 1989.

[71] Sussman, M., Smereka, M., Osher, S., A Level-Set approach for computing solutions to incompressible two-phase flows, *J. Comp. Phys*, 114, pp 146-156, 1994.

[72] Tanguy, S., Developpement d'une methode de suivi d'interface. Applications aux ecoulements diphasiques, *PhD. report*, 2004.

[73] Teigen, K., Li, X., Lowengrub, J., Wang, F., Voigt, A., A diffuse-interface approach for modelling transport, diffusion and adsorption/desorption of material quantities on a deformable interface, *Commun. Math Sci.*, 2009

[74] Tian, Y., Holt, R., Apfel, R., Investigation of Liquid Surface Rheology of Surfactant Solutions by Droplet Shape Oscillations : Experiments, *J. Colloid Interface Sci*, 187, PP.1-10, 1997.

[75] Thomson, J., On certain curious motions observable on the surfaces of wine and other alcoholic liquours, *Philos. Mag*, 10, pp. 330-330, 1855.

[76] Trinh, E., Zwern, A., Wang, T., An experimental study of smallamplitude drop oscillations in immiscible liquid systems, *J. Fluid Mech.* 115, 453, 1981.

[77] Valentine, R., Sather, N., Heideger, W., The motion of drops in viscous media, *Chem. Engng. Sci.* 20, pp. 719-728, 1965.

[78] Van der Waals, D., Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung, *Z. Phys. Chem*, pp. 657–725, 1894.

[79] Verwijlen, T., Imperiali, L., Vermant, J., Separating viscoelastic and compressibility contributions in pressure-area isotherm measurements, *Adv. Colloid Interface Sci*, 206, pp. 428–436, 2014.

[80] Vukasinovic, B., Smith, M., Glezer, A., Dynamics of a sessile drop in forced vibration, *J. Fluid Mech.* 587, 395, 2007.

[81] Xu, J.J., Zhilin, L., Lowengrub, J., Zhao, H.K., A level-set method for interfacial flows with surfactant, *J. Comp. Phys*, 212, pp. 590-616, 2006.

[82] Xu, J.J., Zhao, H.K., An eulerian formulation for solving partial differential equations along a moving interface, *J. Sci. Comput.*, 19, pp. 573-594, 2003.

[83] Young, N., Goldstein, J., Bock, M., The motion of bubbles in a vertical temperature gradient, *J. Fluid Mech.*, 6, pp. 350-356, 1959.

Résumé

Dans les procédés liés aux émulsions, des écoulements turbulents et polyphasiques entrent en jeu. De tels procédés apparaissent dans des domaines variés. Dans l'industrie agro-alimentaire, la production de lait fait intervenir un homogénéisateur à haute pression, et certains produits tels que la mayonnaise sont des émulsions stables. On trouve aussi des émulsions dans le domaine de la santé : elles assurent le bon fonctionnement de nos poumons, tandis que d'autres peuvent être injectées par voie parentérale en tant que médicaments. On les retrouve aussi dans les procédés de séparation, par exemple eau-brut de pétrole dans l'industrie pétrochimique. Dans tous les cas, la fragmentation et la coalescence des bulles et gouttes doivent être maîtrisées, car elles influencent directement la distribution en taille de la phase dispersée. La fréquence d'apparition de ces phénomènes peut être prédite en utilisant des modèles adaptés. Cependant, la présence de molécules tensioactives modifie grandement cette fréquence et par conséquent la distribution en taille en sortie du procédé. Or, ce type de molécules est présent dans quasiment tous les procédés polyphasiques. L'étude des effets des tensioactifs dans ces procédés s'est alors imposée.

Dans un des plus récents modèles, les bulles ou gouttes sont considérées comme des oscillateurs forcés par la turbulence de l'écoulement environnant. Il est alors nécessaire de connaître à la fois la turbulence dans le voisinage de la goutte et les propriétés dynamique de la goutte. La première peut être déterminée expérimentalement. La réponse de la goutte au forçage est alors décrite comme une somme d'harmoniques sphériques dont la dynamique est décrite pour chaque mode par une pulsation et un coefficient d'amortissement. Cette thèse aborde l'étude des effets des tensioactifs sur ces deux grandeurs. Elle s'est déroulée en collaboration entre l'IMFT et le LGC, ce qui a permis d'associer les compétences de chaque laboratoire dans les domaines de la physico-chimie, de l'hydrodynamique des phases dispersées et des écoulements turbulents diphasiques.

Le projet lors de cette thèse est d'étudier numériquement les effets des tensioactifs sur les échelles temporelles caractéristiques des oscillations, dans le cas où la goutte est immobile ou bien en mouvement dans un fluide externe. Une équation de transport des tensioactifs ainsi que l'effet Marangoni à l'interface ont été modelisés dans le code DIVA, et validés à l'aide de cas tests. Ensuite, des simulations de gouttes subissant des oscillations de forme suivant le mode 2 des harmoniques sphériques ont permis de décrire les effets des tensioactifs sur la dynamique des interfaces. Ils ont été validés par la théorie pour des oscillations linéaires. Le couplage entre le mouvement d'ascension et les oscillations de formes a aussi été étudié, afin de comprendre l'effet d'un fort effet Marangoni, généré par l'ascension de la goutte, sur les oscillations.

Les viscosités de surface peuvent aussi influencer radicalement la dynamique interfaciale. Lors de cette thèse, une méthode a été développée et validée pour permettre à l'outil de simulation de prendre en compte des viscosités de surface en se basant sur le modèle de Boussinesq-Scriven. Leur effet sur la dynamique des oscillations de forme a été étudié.

Summary

In many industrial processes, such as high-pressure homogenisation or water-oil separation, turbulent and multiphase flows are involved. To optimize those processes, coalescence and fragmentation need to be controlled since they impact directly the size distribution of drops and bubbles. The occurrence of those phenomena can be predicted using adapted models. However, the presence of surfactant molecules at the interface between two fluid phases can change radically the phenomenology of drops break up and coalescence, and their effect has not been properly included in existing models yet.

In one of the latest models, drops are considered as forced oscillators driven by the local turbulence of a flow. It is therefore required to know the local turbulence of the flow and the dynamic properties of the drop. It is possible to measure experimentally the local velocities in a flow to determine the local average turbulent Weber number, which represents the forcing term of the oscillator. The dynamic response of the drop is described as a series of oscillators, the principal mode of which is characterized by two time scales, the pulsation and damping coefficient.

The goal of this PhD is to study numerically the impact of surfactants on the two time scales mentioned above, whether the drop is still or in motion in the surrounding fluid. An equation of transport of surfactants and the Marangoni effect at the interface have been implemented in the code, and validated. Simulations of a drop undergoing shape oscillations along its eigenmode n = 2 have allowed to study the effects of surfactants on the time scales of oscillations, which were validated with theoretical predictions for linear oscillations.

Surface viscosities can also influence the time scales of oscillations. Therefore, a numerical method has been developped and validated to take surface viscosities into account. The stress jump is based on the expression of the Boussinesq-Scriven model. Their effect is studied on the dynamic of oscillations.